Neue Isomerien von Nitranilinen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Joseph Lister

aus **Broughton** (England).

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 16. Juli 1909.

Der Procancellar.

Köster.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch

für die Anregung zu dieser Arbeit ebenso wie für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0081

Inhalt.

Seite

1. Allgemeiner Teil 7
2. Experimenteller Teil 29
   A. Mononitraniline 29
   B. Dinitraniline 30
      a) 3.5-Dinitraniline 30
      b) 2.4-Dinitraniline 34
   C. Trinitraniline 40
   D. Optische Untersuchungen 48
      a) Molekularrefraktionen 48
      b) Molekularextinktionen 49

Anhang: Über Bisdiketohydrinden 53

Allgemeiner Teil.

Wie schon längst gelbe und rote Nitrophenolsalze bekannt sind, so kennt man auch schon längst gelbe und rote Nitraniline, und bisweilen sogar bereits ein und dasselbe Nitranilin in zwei verschiedenfarbigen „Modifikationen.“ Der Nachweis, daß gelbe und rote Nitrophenolsalze „Chromoisomere“ sind, veranlaßte auch eine genauere Untersuchung der gelben und roten Nitraniline. Dieselbe war ähnlich wie die der verschiedenfarbigen Nitrophenolsalze dadurch erschwert, daß die bisher bekannten Modifikationen der Nitraniline sehr leicht, namentlich durch Erwärmen, und selbst durch „indifferente“ Lösungsmittel in einander übergehen, sodaß z. B. aus demselben Medium meist gelbe und rote Formen unter anscheinend gleichen Bedingungen neben einander auskristallisieren. Doch hat bereits eine auf Veranlassung von A. Hantzsch ausgeführte Arbeit von J. Oechslin[1]) einen wesentlichen Fortschritt gebracht. Danach sind nicht nur alle Nitraniline in allen indifferenten Medien monomolekular, sondern es gelang auch, allerdings nur in einem einzigen Falle, nämlich bei gelbem und orangerotem o-Tolyl-2.4-Nitranilin, jede der beiden Formen aus gewissen Medien unverändert zurückzuerhalten und sie in diesen Medien als monomolekular zu erweisen. Die Verschiedenheit der Nitraniline war damit also tatsächlich, genau wie die der Nitrophenolsalze, auf Isomerie zurückgeführt und die Möglichkeit, sie durch Polymerie zu er-

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1907.

klären, ausgeschlossen. Bei der großen Ähnlichkeit dieser indifferenten Stoffe konnten sonstige Unterschiede im chemischen Verhalten, z. B. gegen Säuren und Alkalien usw. nicht nachgewiesen, sondern nur noch festgestellt werden, daß diejenigen Homologen, die sich durch Farbenwechsel unterscheiden, z. B. gelbe Dimethyl-, orange Diäthyl- und gelbe Dipropyldinitraniline, sich auch in Lösung durch Molekularrefraktion unterschieden; die Lösungen der orangeroten Homologen zeichneten sich durch größere Zuwachse der Molekularrefraktion vor denen der gelben Homologen aus, deren Zuwachse den für Homologe normalen Wert besaßen.

Endlich wurden von Oechslin bei dem oben erwähnten o-Tolyl-2.4-Dinitranilin außer der bereits bekannten, relativ stabilen gelben und orangen Modifikation noch eine sehr labile orange Form — insgesamt also sogar drei verschiedene Formen — nachgewiesen.

Bei der Weiterführung der Untersuchung über die verschiedenfarbigen Formen der Nitraniline sind zunächst von folgenden Stoffen neue „Modifikationen“ entdeckt worden:

4-Nitro-2-äthyltoluidin; Methyl-phenyl-2.4-dinitranilin; Äthyl-phenyl-2.4-dinitranilin; Phenyl-3.5-dinitrotoluidin; p-Tolyl-3.5-dinitrotoluidin; o-Tolyl-, m-Tolyl- und p-Tolyl-2.4.6-trinitranilin; Methyl-phenyl-2.4.6-trinitranilin.

Ordnet man diese neuen Modifikationen zusammen mit den wichtigsten bereits in zwei oder mehr verschiedenfarbigen Formen bekannten Nitranilinen übersichtlich an, so erhält man folgende Tabelle:

A. Mononitraniline.

$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N}HCH_3 \cdot \overset{4}{N}O_2$ gelb und orange.

$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N}HC_2H_5 \cdot \overset{4}{N}O_2$ gelb und (?) orange.

B. Dinitraniline.

$(\overset{2\ 4}{NO_2})_2C_6H_3 \cdot NHCH_3$ gelb (labil) und orange (stabil);

$(\overset{2\ 4}{NO_2})_2C_6H_3 \cdot NHC_2H_5$ gelb (labil) und orange (stabil);

$(\overset{2\ 4}{NO_2})_2C_6H_3 \cdot NHC_7H_7$ (o) 2 gelbe und 2 orange Formen;

$(\overset{3\ 4}{NO_2})_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ gelb (labil) und orange (stabil);

$(\overset{3\ 5}{NO_2})_2C_6H_2 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}HC_6H_5$ gelb (labil) und orange (stabil);

$(\overset{3\ 5}{NO_2})_2C_6H_2 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}HC_7H_7$ gelb (labil) und orange (stabil):

$(\overset{4\ 6}{NO_2})_2\overset{3}{B}rC_6H_2 \cdot NHC_6H_5$ gelb und orange;

$(\overset{1\ 3}{NO_2})_2C_6H_2 \cdot NHC_{10}H_7$ (α oder β) gelb und orange.

C. Trinitraniline.

$(\overset{2\ 4\ 6}{NO_2})_3C_6H_2 \cdot N(CH_3)_2$ gelb (labil) und orange (stabil);

$(\overset{2\ 4\ 6}{NO_2})_3C_6H_2 \cdot NC_2H_5 \cdot C_3H_7$ gelb und orange;

$(\overset{2\ 4\ 6}{NO_2})_3C_6H_2 \cdot NCH_3 \cdot C_6H_5$ in zwei dunkelroten Formen;

$(\overset{2\ 4\ 6}{NO_2})_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$ (o) gelb (labil) und orange (stabil);

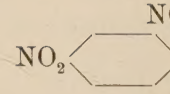
$(\overset{2\ 4\ 6}{NO_2})_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$ (m) 1 gelbe und 2 orange Formen;

$(\overset{2\ 4\ 6}{NO_2})_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$ (p) orange und rot;

$(\overset{2\ 4\ 6}{NO_2})_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (β) orange und rot.

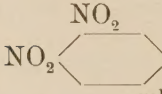
Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich folgendes: Farbintensität und Farbveränderungen hängen direkt weder mit Veränderungen in der Aminogruppe durch Substituenten noch mit der Zahl der Nitrogruppen zusammen. Die Steigerung der Farbintensität wird also nicht durch einfache Substitution, etwa von Amidwasserstoffatomen durch kohlenwasserstoffreichere Radikale, also nicht direkt durch auxochrome Wirkung der letzteren, hervorgebracht, wie folgende Beispiele zeigen.

Dialkyl-Dinitraniline.



$-N(CH_3)_2$; $-N(C_2H_5)_2$ $N(C_3H_7)_2$

gelb gelb gelb



$-N(CH_3)_2$; $N(C_2H_5)_2$

gelb orange stabil
gelb labil

o-Tolyl-2.4-Dinitraniline $(NO_2)_3 \cdot C_6H_3 \cdot NR \cdot C_6H_4CH_3$

$R = H$	$R = CH_3$	$R = C_2H_5$
stabil gelb labil orange	nur orange bekannt	nur gelb bekannt

o, m, p-Tolyl-Pikramide $(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$

o-Derivat	m-Derivat	p-Derivat
gelb labil orange stabil	— nur orange	orange dunkelrot

Hiernach hängt also die Fähigkeit der Nitraniline, in gelben, orangen und roten Formen aufzutreten, nicht ab von den Substitutionen in der sogen. auxochromen Aminogruppe. Allerdings sind die gelben Formen am häufigsten bei den Methylderivaten und die dunkleren (orangen und roten) Formen am häufigsten bei den phenylierten Verbindungen; aber nur deshalb, weil die gelben Formen bei den alkylierten Nitranilinen und die dunkleren Formen bei den phenylierten Nitranilinen die im allgemeinen beständigeren Formen sind, sodaß die roten Formen mit zunehmendem Kohlenstoffreichtum der Aminogruppe meist (aber auch nicht ausnahmslos) stabiler und deshalb häufiger werden. Auch die Zahl der sogen. chromophoren Nitrogruppen wirkt ähnlich, also nicht direkt farbvertiefend, sondern nur indirekt auf die Beständigkeit der verschiedenfarbigen Formen. Mononitraniline sind allerdings meist gelb, bisweilen aber doch bereits orange; Trinitraniline sind umgekehrt meist rot, aber doch auch häufig orange und bisweilen noch gelb. Dinitraniline

zeigen ein mittleres Verhalten. Somit wirken die Nitrogruppen an sich gar nicht chromophor, sondern scheinen nur in vielen Fällen deshalb so zu wirken, weil mit ihrer wachsenden Zahl die roten Formen auf Kosten der gelben im allgemeinen (aber nicht ausnahmslos) stabiler werden.

Endlich ist auch die gegenseitige Stellung von Nitro- und Aminogruppe nicht von wesentlichem Einfluß auf die Existenz fähigkeit der verschiedenfarbigen Formen, da dieselben bei Ortho-, Meta- und Paraverbindungen nachgewiesen worden sind. So existieren die strukturisomeren phenylierten Pikramide in allen drei Farben nämlich

Methylphenylpikramid in 2 roten Formen
p-Tolylphenylpikramid in 1 roten und 1 orangen Form
m-Tolylphenylpikramid in 3 orangen Formen
p-Tolylphenylpikramid in 1 orangen und 1 gelben Form.

Hieraus darf man schließen: An sich könnte jedes Nitranilin in gelben, orangen und roten Formen auftreten; dieselben sind bei ein und demselben Nitranilin nur deshalb häufig nicht oder nur zum Teil nachgewiesen, weil eine oder zwei dieser Formen so stabil sind, daß sie sich unter den Versuchsbedingungen spontan in die stabile Form umwandeln.

Daß gelbe, orange und dunkelrote Nitraniline drei gesonderten Isomerietypen zugehören, ist allerdings nicht nachgewiesen; denn die orangen Mittelglieder könnten analog wie die orangen Nitrophenolsalze, als „Mischformen“ der gelben und dunkelroten Isomerien anzusehen sein. Daß solche Mischformen auch hier auftreten, dafür spricht die Beobachtung, daß die Farbintensität bisweilen sichtlich (von hell zu dunkelorange) wechselt.

Immerhin bleiben dann wenigstens sicher die gelben und die dunkelroten Nitraniline als gesonderte Isomere bestehen.

Die Isomerien der Nitraniline sind aber noch zahlreicher. Denn außer diesen „Chromoisomeren“, die sich also durch

Verschiedenheit der Farbe und der Molekularrefraktion unterscheiden, besteht, wie im Verlaufe dieser Arbeit gefunden wurde, noch eine zweite Isomerieart bei Nitranilinen, deren Formen im scharfen Gegensatz zu den optisch verschiedenen Chromoisomeren als optisch identische oder isochrome Isomere bezeichnet werden können. Denn sie besitzen dieselbe Farbe, dieselben Absorptionskurven und in denselben Medien sogar (fast) dieselben Molekularextinktionen und dieselben Molekularrefraktionen; sie unterscheiden sich im wesentlichen nur durch verschiedene Schmelzpunkte, verschiedene Löslichkeit und verschiedene Leichtigkeit ihres Überganges in die andersfarbigen Formen. Wirkliche Isomere sind sie deshalb, weil beide Formen ebenfalls als monomolekular erwiesen werden konnten.

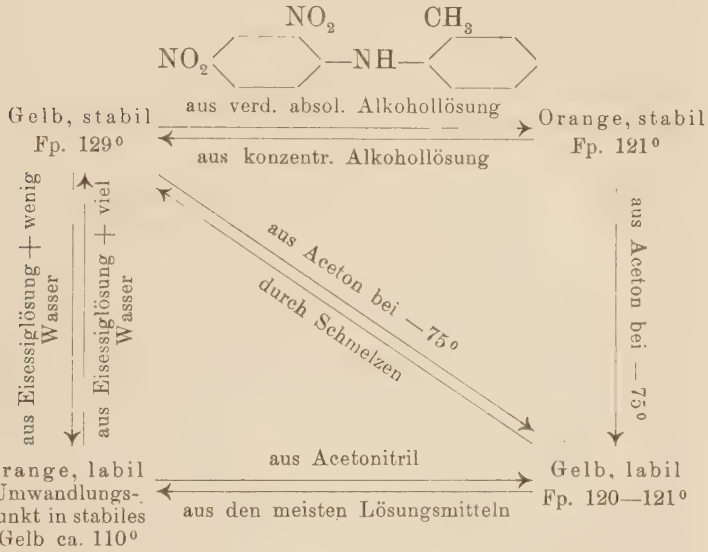
Diese zweite, wohl noch merkwürdigere Isomerie ist allerdings bisher nur in einem einzigen Falle, in diesem aber auch genügend scharf als solche nachgewiesen worden, nämlich in Gestalt zweier dunkelroter Formen des Methylphenylpikramids

$$(NO_2)_3C_6H_2N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}$$

von den Schmelzpunkten 108° und 129°. Jede ist so stabil, daß sie aus großen Lösungen selbst nach längerem Sieden fast unverändert wieder auskristallisiert.

Auch beim o-Tolyl-2.4-Dinitranilin zeigen sich ähnliche Erscheinungen; denn das „stabile Gelb“ und das „stabile Orange“ geben zwei optisch identische Eisessiglösungen, die aber dennoch zwei verschiedene Isomere enthalten müssen; denn die Lösung des „stabilen Orange“ gibt durch Ausfällen mit Wasser wieder das „stabile Orange“ vom Smp. 121°, die Lösung aus stabilem Gelb aber ein „labiles Orange“, das sich schon bei 110°, also viel leichter als das stabile Orange wieder in das „stabile Gelb“ zurückverwandelt. Somit verwandelt sich das stabile Gelb im Eisessig in „labiles Orange“, das mit dem „stabilen Orange“

optisch identisch, aber chemisch von ihm verschieden ist. Diese sehr eigentümlichen Verhältnisse seien durch die folgende Tabelle wiedergegeben; sie sind beim o-Tolyl-2.4-Dinitranilin auch dadurch bemerkenswert, weil in diesem vorläufig einzigem Falle vier verschiedene, nämlich zwei gelbe und zwei orange Formen nachgewiesen worden sind.



Wie die Lösungen dieser vier Tolyl-Dinitraniline, so sind überhaupt die Lösungen aller verschiedenfarbigen festen Modifikationen eines und desselben Nitranilins optisch identisch; sie besitzen identische Absorptionskurven und sogar identische Molekularextinktionen; selbst dann, wenn sie sich als chemisch verschieden dadurch erweisen, daß sie verschiedene feste Nitraniline liefern.

Danach ist auch durch Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung eigentlich nur für die optisch identischen Formen direkt nachgewiesen, daß sie monomolekular, also einander isomer sind; nicht aber für die im festen Zustande verschiedenfarbigen (gelben und roten) Formen, da diese eben

optisch identische Lösungen geben. Dennoch sind auch letztere fast sicher monomolekular, also Isomere, weil die einzige andere Möglichkeit, daß die Farbverschiedenheit auf Polymerie oder gar nur auf Polymorphie beruhe, ganz unwahrscheinlich ist. Denn die Lösungen der verschiedenen Nitraniline in verschiedenen Medien sind von sehr verschiedener (gelber, oranger und roter) Farbe und enthalten dennoch sämtlich monomolekulare Formen; so ist das gelbe Dimethylpikramid auch in Lösungen gelb und nach Oechslin monomolekular. Dies ist mit der Annahme, daß z. B. gelbe und rote Formen ein und desselben Nitranilins in festem Zustande polymer oder nur polymorph wären, kaum vereinbar.

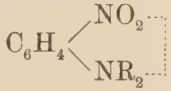
Die Lösungen von Nitranilinen verhalten sich beim Abscheiden der festen Stoffe sehr eigentümlich; sie lassen nämlich meist bei anscheinend sehr geringfügiger Änderung der Bedingungen verschiedenfarbige Formen auskristallisieren; so erhält man z. B. aus einer orangen alkoholischen Lösung von o-Tolyl-2.4-Dinitranilin beim schnellen Abkühlen die stabile gelbe Form, beim langsamen Abkühlen entweder die labile orange, oder die stabile orange Form[1]); so liefert die eben erwähnte stabile gelbe Form eine orange Eisessiglösung, die zwar im Exsiccator stets wieder die stabile gelbe Form, aber beim Ausfällen mit wenig Wasser die labile orange Form gibt, die sich erst beim Stehen unter der Fällungsflüssigkeit in die stabile gelbe Form umlagert; so erhält man auch aus der Chloroformlösung die ursprüngliche gelbe Form beim Abdunsten zurück, aber beim Fällen mit Petroläther die labile orange Form usw.

Die Isomerie der Nitraniline ist nach alledem noch komplizierter und noch schwieriger zu deuten, als die der gelben und roten Nitrophenolsalze; zunächst schon deshalb, weil bereits die übliche Strukturformel der Nitraniline zur

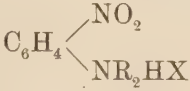
[1]) Ähnlich ergibt die orange Alkohollösung des p-Tolylpikramids bei schneller Ausscheidung die orange, bei langsamer Ausscheidung die dunkelrote Form.

Erklärung ihrer Farbe nicht genügt, worauf schon Baly[1]) und Hantzsch[2]) hingewiesen haben.

Nach der Ansicht des letzteren wird die Farbe, also der Chromophor, durch eine nicht strukturelle Vereinigung der ungesättigten positiven sogenannten auxochromen Aminogruppe mit der ungesättigten negativen sogenannten chromophoren Nitrogruppe erzeugt; diese Verbindung, die durch Punkte angedeutet werden soll, bedingt den „chinoiden" Charakter dieser Stoffe — und wird durch Vereinigung der Aminogruppe mit Säuren, also beim Übergang in die farblosen echten nitrierten Anilinsalze, wie Baly gezeigt hat, aufgehoben.

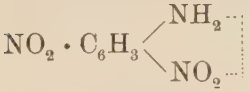


Farbige Nitraniline.

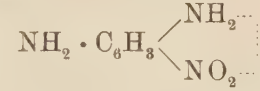


Farblose Nitranilinsalze.

Man kann aber auch optisch nachweisen, daß der Chromophor wirklich nur aus einer einzigen Nitrogruppe und einer einzigen Amidogruppe gebildet wird: nämlich dadurch, daß wie folgende Tafel I auf S. 16 zeigt, die aus Trinitrobenzol hervorgehenden Nitraniline $(NO_2)_2C_6H_3NH_2$ und $NO_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ sich durch ihr breites selektives „chinoides" Band prinzipiell von dem nur kontinuierlich absorbierenden Trinitrokörper, aber von einander nur ganz unwesentlich unterscheiden; diese letztere Tatsache bedeutet, daß beide Stoffe dieselbe, aus nur einem NO_2 und nur einem NH_2 gebildete chinoide Gruppe enthalten, gemäß den Formeln



und

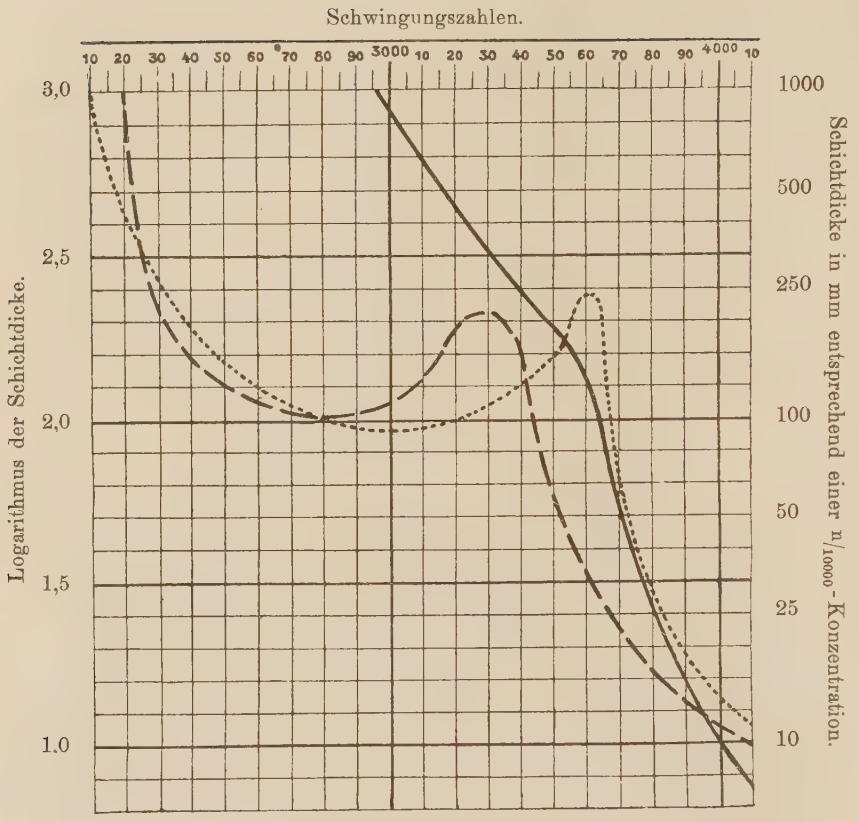


daß also weder in ersterem die zweite Nitrogruppe ein Chromophor, noch in letzterem die zweite Aminogruppe ein Auxochrom ist.

---

[1]) Baly, Journ. chem. Soc. **87**, 1342 (1905).

[2]) Hantzsch, Berl. Ber. **40**, 330 (1907).



Tafel 1.

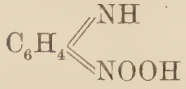
Volle Kurve: 1.3.5-Trinitrobenzol in Alkohol.
Strich-Kurve: 1.3-Dinitro-5-amidobenzol in Alkohol.
Punkt-Kurve: 1-Nitro-3.5-diamidobenzol in Alkohol.

Anhaltspunkte zur Deutung der Isomerie der Nitraniline ergeben sich aus folgenden Tatsachen:

Die Isomerie ist unabhängig vom Vorhandensein von beweglichen, d. i. am Amidrest gebundenen Wasserstoffatomen; sie tritt wie z. B. die isomeren Methylphenylpikramide

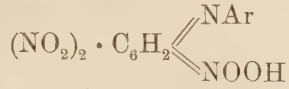
$$(NO_2)_3C_6H_3 \cdot N\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

zeigen, auch bei strukturell nicht umlagerungsfähigen Formen auf. Damit fallen also solche Strukturformeln dahin, wie sie z. B. von Baly[1]) und von Sudborough und Picton[2]) — übrigens auch nur unter aller Reserve — vorgeschlagen worden sind, weil sie sich nicht auf disubstituierte Nitraniline $NO_2 \cdot C_6H_4NR_1R_2$ übertragen lassen, also z. B. die Symbole



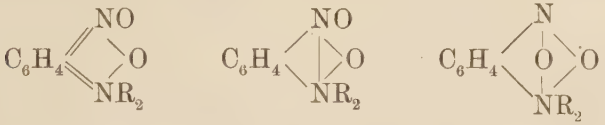
(Baly)

oder

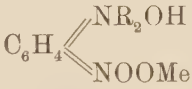


(Sudborough).

Auch andere Strukturisomerien, wie sie, z. B. unter Mitwirkung des Benzolringes, durch die folgenden Symbole dargestellt werden könnten,



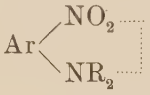
sind wegen der großen Ähnlichkeit aller isomeren Formen wenigstens nicht gerade wahrscheinlich. So würden die Nitraniline nach der ersten Formel als innere Acinitrosalze, ähnlich der Aminoessigsäure erscheinen und sollten danach auch wie diese mit Alkalien Salze von der Formel



bilden können, was sie aber nach R. C. Farmer[3]) nicht einmal spurenweise zu tun vermögen. Auch spricht gegen obige Formeln die bekannte Existenz der den Nitranilinen ganz ähnlichen farbigen Additionsprodukte von Polynitrobenzolen mit Anilinbasen, z. B. $C_6H_3(NO_2)_3$—$C_6H_5N(CH_3)_2$, die strukturell nicht analog formuliert werden können. Sicher ist also nur, daß der aus einer Nitrogruppe und

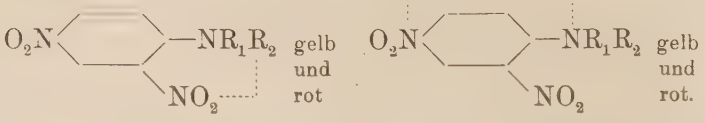
[1]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1342 (1905).
[2]) Journ. Chem. Soc. **89**, 583 (1906).
[3]) Journ. Chem. Soc. **85**, 1713 (1904).

einer Amidogruppe erzeugte Chromophor in einer gelben und einer roten Form auftreten kann, daß also in einem Nitranilin



zwei isomere Chromophore bestehen können; wahrscheinlich ist diese Isomerie keine Strukturisomerie, sondern entweder eine neue Art von Stereoisomerie oder von Nebenvalenzisomerie. Außerdem muß vielfach eine neue Kombination von zwei verschiedenen Isomerien vorliegen, da ja bisweilen zwei gelbe und zwei rote Nitraniline von derselben Struktur existieren.

Dieser besonders komplizierte Fall tritt allerdings, soweit bisher bekannt, nie bei Mononitranilinen und auch nicht bei den symmetrischen 2.6-Dinitranilinen, sondern nur bei Di- und Trinitranilinen mit verschiedener Stellung zweier Nitrogruppen zur Aminogruppe auf, also z. B. bei den Derivaten des 2.4-Dinitranilins und des 2.4.6-Trinitranilins. Deshalb könnte die Existenz von mehr als zwei Modifikationen — also von je zwei gelben und zwei roten — vielleicht damit zusammenhängen, daß sich die Aminogruppe mit jeder der beiden zu ihr in verschiedener Stellung befindlichen Nitrogruppen zu vereinigen, also z. B. bei 2.4-Dinitranilinen zwei stellungsisomere Chromophore zu bilden vermag — von denen jeder in der gelben und roten Form existieren kann, sodaß insgesamt vier Formen resultieren:



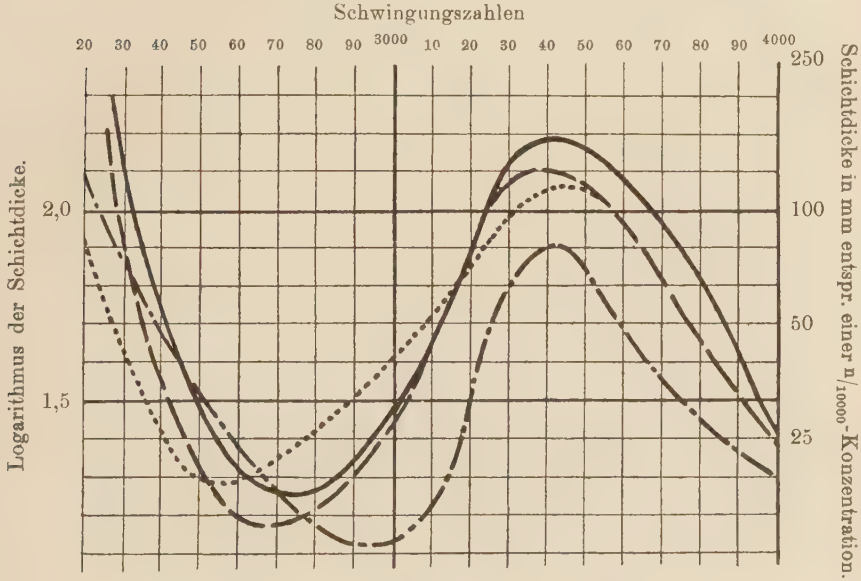
Aber mit dieser Annahme ist folgendes nicht vereinbar: Ortho- und Para-Mononitraniline unterscheiden sich wie Ortho- und Para-Nitrophenole[1]) durch Verschiedenheit der Mole-

[1]) Meisenburg, Inaug.-Diss., Leipzig 1908.

kularrefraktionen; die der Ortho-Verbindungen ist in beiden Gruppen erheblich kleiner als die der Para-Verbindungen. Im Gegensatz hierzu sind aber die Molekularrefraktionen der beiden isomeren dunkelroten Methylphenylpikramide identisch; folglich können letztere nicht durch Ortho-Para-Isomerie verschieden sein.

Alle diese Tatsachen deuten darauf hin, daß von jedem Nitranilin jedes gelbe und dunkelrote Chromoisomere (abgesehen von den orangen Formen) noch in zwei optisch identischen Formen existieren könnte, daß also insgesamt mindestens in vier isomere Nitraniline möglich sind:

(1) α-gelb (3) α-dunkelrot
(2) β-gelb (4) β-dunkelrot,

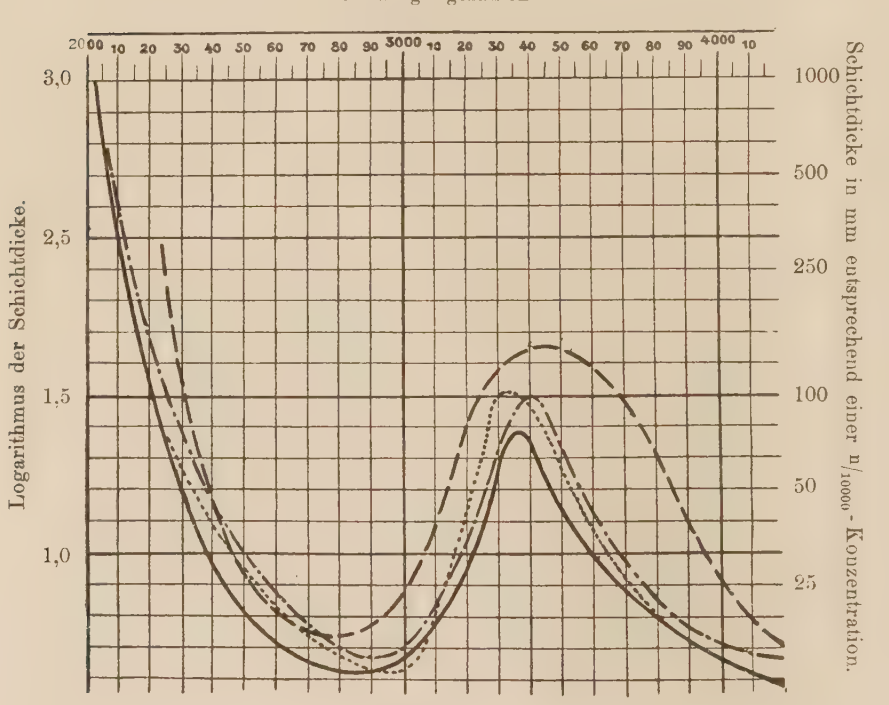


Tafel 2.

Volle Kurve: Dimethyl-2.4-dinitranilin (gelb).
Strich-Kurve: Diäthyl-2.4-dinitranilin (gelb).
Strich-Punkt-Kurve: Dimethyl-3.4-dinitranilin (gelb).
Punkt-Kurve: Diäthyl-3.4-dinitranilin (orange).
Lösungsmittel: Äthylalkohol.

deren Zahl sogar auf sechs steigen würde, wenn sich die orangen Nitraniline als einheitliche chemische Verbindungen erweisen sollten.

Die optische Untersuchung der Nitraniline gibt durch ihre Absorptionskurven ein ziemlich anschauliches Bild dieser Verhältnisse. In Tafel 2 sind die Dimethyl- und Diäthyl-2.4-Dinitraniline und die ihnen isomeren Dimethyl- und Diäthyl-34-Dinitraniline mit einander ver-



Tafel 3.

Volle Kurve: o- und m-Tolyl-2.4-dinitranilin.
Punkt-Kurve: p-Tolyl-2.4-dinitranilin.
Strich-Kurve: Dimethyl-2.4-dinitranilin.
Strich-Punkt-Kurve: Phenyl-2.4-dinitranilin.
Lösungsmittel: Äthylalkohol und für 1 auch Chloroform.

glichen, von denen im festen Zustande die drei erstgenannten gelb, das Dimethyl-3.4-Dinitranilin aber orange ist. Die vier Kurven deuten trotz ihrer Ähnlichkeit doch bereits durch ihren unregelmäßigen Verlauf an, daß in den Lösungen gewisse Verschiedenheiten bestehen, wie sie bei völlig unverändert gelösten echten Homologen nicht beobachtet werden, daß also Gleichgewichte isomerer Formen vorliegen, die bei jedem Nitranilin eine etwas andere Lage besitzen.

Die Kurven auf Tafel 3 zeigen die große optische Ähnlichkeit aller substituierten 2.4-Dinitraniline, also den geringen Einfluß von Substituenten, namentlich auch die geringe auxochrome Wirkung von Phenyl an Stelle von Methyl. Ganz identisch sind o- und m-Tolyl-dinitraniline in Alkohol und Chloroform.

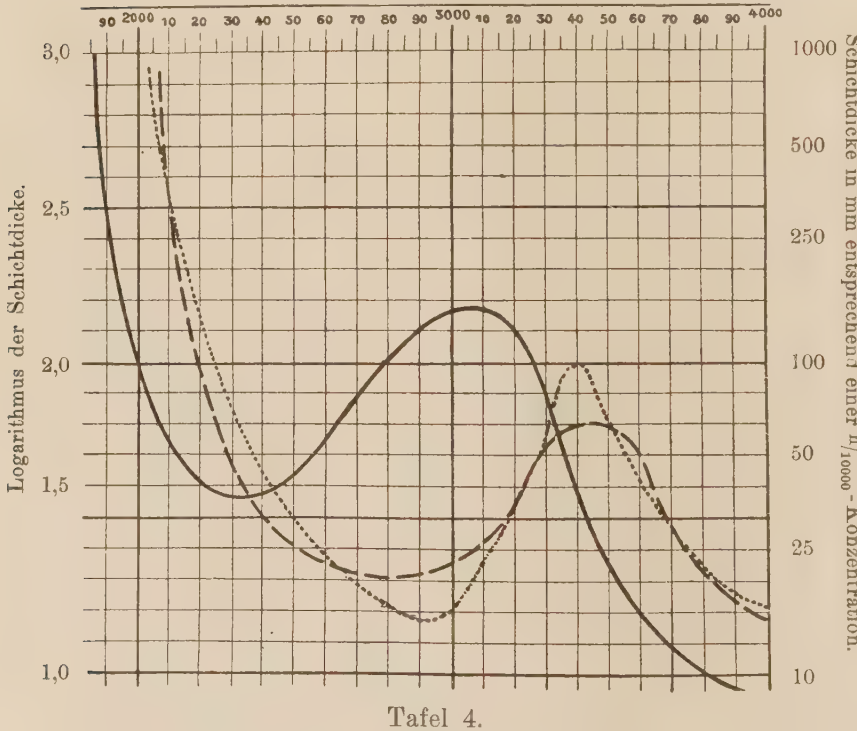
Außerdem ist hervorzuheben, daß die Kurve der o-Tolyldinitraniline auch für diejenigen Lösungen identisch ist, aus denen verschiedenfarbige feste Modifikationen auskristallisieren — als Zeichen dafür, dass in Lösung optisch identische und dennoch isomere Formen vorhanden sind.

Weiter zeigt Tafel 4, daß Phenyl-2.4-Dinitranilin und Phenyl-2.4.6-Trinitranilin nur wenig voneinander abweichen, daß also die dritte Nitrogruppe optisch fast wirkungslos ist, während die Lösung von Phenyl-3.5-Dinitrotoluidin von diesen beiden ziemlich stark abweicht, also ein stark abweichendes Lösungsgleichgewicht der Isomeren enthält.

Noch auffallender kommt dies in Tafel 5 zum Ausdruck; von den isomeren Verbindungen $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NC_7H_7$ ist das Methylphenylpikramid in Lösung vom isomeren p-Tolylpikramid kaum, von 3000 $\mu\mu$ an überhaupt nicht mehr verschieden, während o-Tolylpikramid von beiden wesentlich abweicht. Ebenso groß ist die optische Differenz zwischen dem einfachen Phenylpikramid bezw. Tolylpikramid (Taf. 6) und Methylphenylpikramid; (Taf. 5); das Absorptionsband des ersteren hat ein Maximum bei ca. $^1/_\lambda = 2800$, das des letzteren ist bis ca. $^1/_\lambda = 2300$ verschoben, und liegt

außerdem viel höher — lauter Beweise dafür, daß durch den Eintritt eines Methyls das Isomeriegleichgewicht zwar stark verschoben werden kann, aber nicht verschoben werden muß. Um so mehr ist zu betonen, daß die Kurve der beiden dunkelroten isomeren Methylphenylpikramide von den Smp. 108° und 129° identisch ist.

Die tiefroten Alkalisalze, die namentlich aus den Arylpikramiden leicht entstehen, und zweifellos chinoide Acinitrosalze sind wie dies für die gleichfarbigen Salze aus

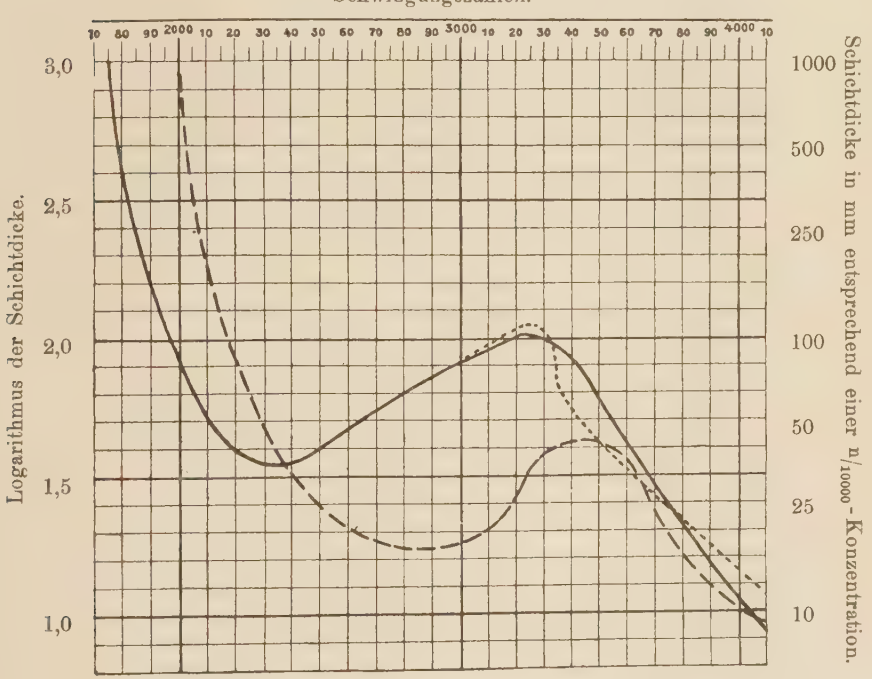


Tafel 4.

Volle Kurve: 1-Phenyl-2.6-dinitrotoluidin.
Strich-Kurve: 1-Phenyl-2.4.6-trinitranilin.
Punkt-Kurve: 1-Phenyl-2.4-dinitranilin.
Lösungsmittel: Äthylalkohol.

Hexanitrodiphenylamin nachgewiesen worden ist,[1]) sind nach Tafel 6 von den zugehörigen freien Pikramiden nur wenig durch die Form, sondern wesentlich durch die stark nach links verschobene Lage der Absorptionskurven verschieden.

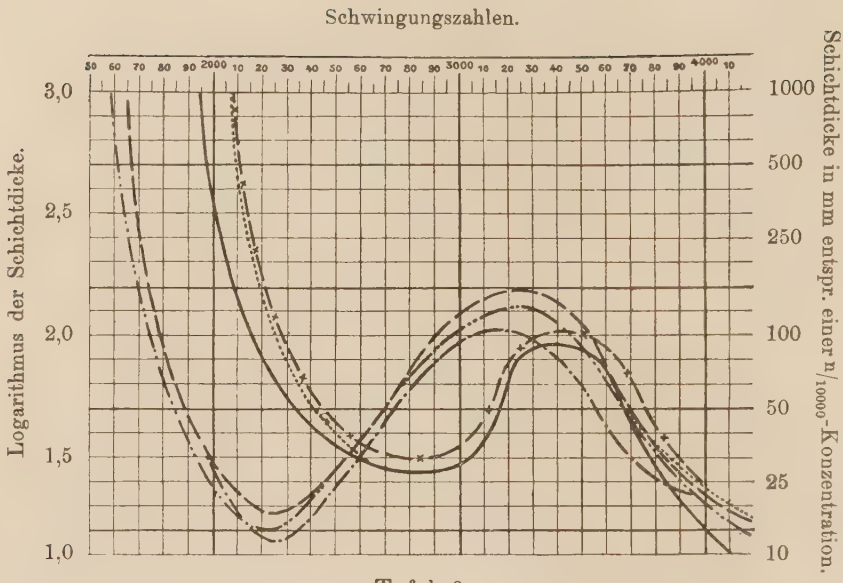
Das die Trinitraniline (Pikramide) bei der Bildung von Alkalisalzen optisch nur wenig verändert werden, während das Hexanitrodiphenylamin sich hierbei sehr stark verändert, hängt zweifellos damit zusammen, daß im ersteren nur an



Tafel 5.

Volle Kurve: α- und β-Methylphenylpikramid (dunkelrot).
Punkt-Kurve: Methyl-p-tolylpikramid (dunkelrot).
Strich-Kurve: Methyl-o-tolylpikramid (orange).
Lösungsmittel: Äthylalkohol.

[1]) Berl. Ber. **41,** 1745 (1908).

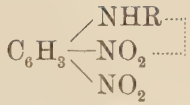


Tafel 6.

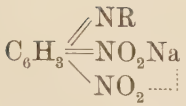
Volle Kurve: p-Tolylpikramid.
Punkt-Kurve: o-Tolylpikramid.
Strich-Strich-Kreuz-Kurve: Phenylpikramid.
Strich-Punkt-Punkt-Kurve: p-Tolylpikramid + Natriumäthylat.
Strich-Kurve: o-Tolylpikramid + Natriumäthylat.
Strich-Punkt-Kurve: Phenylpikramid + Natriumäthylat.
Lösungsmittel: Äthylalkohol.

Stelle einer bereits vorhandenen chinoiden Bindung (zwischen NO_2 und NR_2) eine neue chinoide Bindung (zwischen Acinitrogruppe und wahrer Nitrogruppe) entsteht[1]);

[1]) Daß die Alkalisalze aus Polynitrobenzolen einen aus zwei Nitrogruppen gebildeten Chromophor enthalten, ist kürzlich von Hantzsch und N. Picton nachgewiesen worden. Berl. Ber. **42**, 2119 (1909). Übrigens könnte der Chromophor der tiefroten Alkalisalze aus Nitranilinen auch unter Beteiligung des Aminorestes erzeugt werden. Dies muß sogar für die allerdings sehr unbeständigen, fast nur in Lösung bekannten tiefroten Alkalisalze aus dem gelben Mononitrodiphenylamin (Witt, Berl. Ber. **11**, 757) [1878] angenommen werden. Hier



freies Nitranilin.



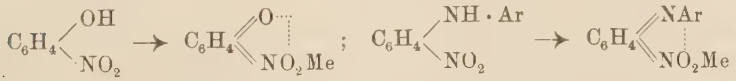
Acinitranilinnatrium,

während das Hexanitrodiphenylamin entsprechend seiner allgemeinen Absorption keinen chinoiden Chromophor enthält, also wirklich der Strukturformel $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ entspricht und erst bei der Salzbildung chinoid wird. Daß Hexanitrodiphenylamin sich durch allgemeine Absorption so wesentlich vom selektiv absorbierenden 2.4.6-Trinitrodiphenylamin (Phenylpikramid) unterscheidet, beruht zweifellos darauf, daß nur eine noch ziemlich positive Aminogruppe (wie bei den Pikramiden) sich mit der Nitrogruppe zum Chromophor verbindet, aber nicht mehr dann, wenn sie durch drei weitere Nitrogruppen negativ geworden ist, wie beim Hexanitrodiphenylamin.

Sehr bemerkenswert verhält sich in bezug auf die Bildung chinoider tiefroter Aci-Formen das Hexanitrohydrazobenzol $(NO_2)_3C_6H_2NH \cdot NHC_6H_2(NO_2)_3$. Diese gelbe Substanz bildet wie Hexanitrodiphenylamin dunkelrote Monometallsalze und blaurote Dimetallsalze. Auffallend ist aber sein Verhalten zu Lösungsmitteln.[1]) Gelb löst es sich in allen ganz indifferenten Medien, z. B. in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Benzol, Xylol, Petroläther; tiefrot aber in Methyl-, Äthyl-, oder Amylalkohol, Wasser, Glycerin, Phenol, Aceton, Acetonitril, Acetophenol, Acetessigester, Äthylacetat usw.; endlich tiefpurpurn von der Farbe der Alkalisalzlösungen in Pyridin und Piperidin.

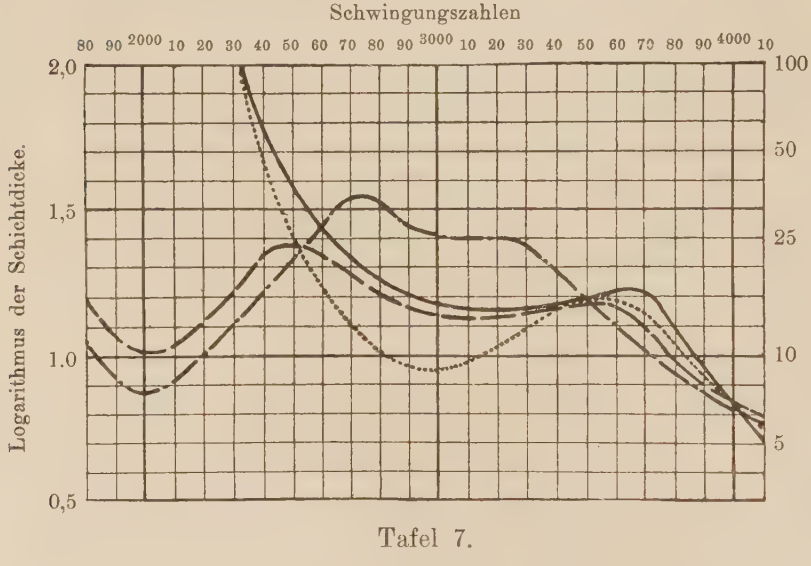
---

werden die Salze also analog wie bei den Nitrophenolen, d. i. unter Bildung eines analogen Chromophors entstehen.



[1]) Leemann und Grandmougin, Berl. Ber. **41**. 1295 (1905).

Die optische Untersuchuug zeigt nun nach Tafel 7, daß die gelben Lösungen — einschließlich der durch Ansäuern von tiefrot in gelb übergegangenen Alkohollösungen — den wahren Nitrokörper von allgemeiner Absorption, aber die roten Lösungen bereits ganz überwiegend den chinoiden Aci-Nitrokörper enthalten, da sich das eigentümliche Spektrum

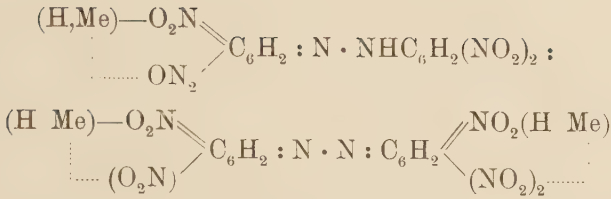


Tafel 7.

Hexanitrohydrazobenzol.

Volle Kurve: in Chloroform.
Punkt-Kurve: in Methylalkohol + HCl.
Strich-Kurve: in reinem Methylalkohol.
Strich-Punkt-Kurve: in Alkohol + 2 Natriumäthylat.

der roten Lösungen des freien Nitrokörpers von dem der Salze nur wenig unterscheidet. Nur die gelben Lösungen enthalten also das wahre (auch im festen Zustand gelbe) Hexanitrohydrazobenzol $(NO_2)_3C_6H_2NH \cdot NHC_6H_2(NO_2)_3$; die roten Lösungen enthalten entweder den einfach oder doppelt siomerierten Aci-Nitrokörper:



welch' letzterer natürlich in den Dimetallsalzen ausschließlich vorhanden ist. Diese Isomerisation eines echten Nitrokörpers zum chinoiden Aci-Nitrokörper durch Lösung in gewissen nicht oder kaum dissoziierend wirkenden Medien erinnert in der aromatischen Reihe an das Verhalten des Trinitrophenols, in der aliphatischen Reihe an das des Trinitromethans. Neu und eigenartig ist es aber, daß der in den Alkohol- oder Acetonitrillösungen vorhandene Acinitrokörper hier auch in festem Zustande existenzfähig ist; denn beim Eindunsten der Methylalkohol- oder Acetonnitril-Lösung im Exsikkator hinterbleibt neben dem hellorangen echten Hexanitrohydrazobenzol eine schwarzrote Masse, die zufolge ihrer Eigenschaften den freien Aci-Nitrokörper, wahrscheinlich in Form eines Alkoholats oder einer Acetonitrilverbindung darstellt. Denn obgleich sie sich von dem gelben Nitrokörper nicht trennen ließ, wurde der exsikkatortrockene Rückstand doch beim Berühren mit Säure und beim Erwärmen unter Gewichtsabnahme (Verlust des Alkohols oder Acetonitrils) wieder gelb und war zufolge des Smp. von 200° glatt in das ursprüngliche Trinitrohydrazobenzol zurückverwandelt worden.

Die chinoide Aci-Form des Hexanitrohydrazobenzols zeichnet sich also durch eine relativ große Beständigkeit aus.

Zusammenfassung.

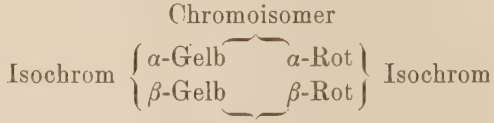
1. Nitraniline können wie Nitrophenolsalze in gelben, orangen und dunkelroten Formen auftreten; außerdem aber noch in gleichfarbigen Modifikationen von verschiedenen Schmelzpunkten.

2. Alle diese teils farbverschiedenen, teils farbidentischen Formen sind in Lösung monomolekular, also wirkliche Isomere. Neben den farbverschiedenen oder variochromen Nitranilinen existieren also farbidentische oder isochrome Nitraniline.

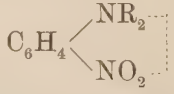
3. Alle isomeren Nitraniline sind einander physikalisch und chemisch sehr ähnlich und sehr leicht ineinander überzuführen.

4. Alle isomeren Nitraniline besitzen in ein und demselben Lösungsmittel dieselben Absorptionsspektra, dieselben Molekularrefraktionen und dieselben Molekularextinktionen, sind also optisch identisch, und zwar auch dann, wenn in den betreffenden Lösungen verschiedene Isomere enthalten sind. Das bedeutet: in demselben Lösungsmittel können nie chromoisomere, sondern nur isochrome Nitraniline bestehen.

5. Mononitraniline und symmetrische Dinitraniline sind bisher nur in zwei (gelben und orangen) Formen, manche unsymmetrische Dinitraniline, vor allem o-Tolyl-2.4-dinitranilin bisher in 4 Formen isoliert worden. Wahrscheinlich können Nitraniline im Maximum in 6 Formen, nämlich je 2 gelben, orangen und dunkelroten Formen bestehen. Falls die orangen Formen nicht gesonderte Isomere, sondern Mischformen sein sollten, blieben immer noch 4, zwei chromoisomere und zwei isochrome Isomere übrig.



6. Alle isomeren Nitraniline entsprechen der Formel



Ob die chromoisomeren und isochromen Nitraniline strukturisomer oder stereoisomer sind, oder eine völlig neue Isomerie darstellen, muß vorläufig unentschieden bleiben.

Experimenteller Teil.

Darstellung und Umwandlung der Nitraniline.

A. Mononitraniline.

Von denselben wurden nur die Nitrotoluidine untersucht, weil nur bei diesen, nicht aber bei den einfachen Nitranilinen, bereits zwei Modifikationen bekannt waren.

4-Nitro-o-monomethyltoluidin $CH_3C_6H_3 \cdot NHCH_3 \cdot NO_2$ existiert nach Gnehm und Blumer[1]) in einer gelben und einer orangen Form. Wie zu erwarten, wurden die Angaben der Autoren bestätigt. Das nach Vorschrift durch Nitrierung aus Methyl-o-toluidin erhaltene Rohprodukt liefert aus heißem Ligroin oder aus konzentrierter Chloroformlösung durch Zusatz von Ligroin die gelbe Form; dieselbe läßt sich fast unverändert aus kaltem Alkohol umkristallisieren. Acetonitrillösung liefert ein Gemisch beider Formen; die meisten anderen Lösungsmittel verwandeln die gelbe Form ohne Gewichtsveränderung glatt in die orange Modifikation. Beide schmelzen bei 107,5° zu derselben hellorangen Masse, deren Farbe etwa die Mitte zwischen der gelben und der rotorangen Form hält.

Analyse.

I. 0,1348 g gelbe Form: 19,7 ccm N (16°, 763 mm).
II. 0,1438 g orange Form: 21,0 ccm N (15,5°, 763 mm).

$C_8H_{10}N_2O_2$ Ber. N 16,87%
Gef. N 17,1%; 17,09%.

[1]) Ann. Chem. **304,** 99 (1891).

4-Nitro-o-äthyltoluidin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NHC_2H_5 \cdot NO_2$ wird von Maccallum[1]) als rot beschrieben; ich konnte jedoch nur hellgelbe Kristalle von dem gleichen Schmelzpunkt 81°, wie ihn Maccallum angibt, gewinnen.

Analyse.

0,1762 g Sbst.: 24,05 ccm N (17°, 746 mm).

$C_9H_{12}N_2O_2$ Ber. N 15,55%
Gef. N 15,35%.

2-Nitro-p-methyltoluidin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NHCH_3$, rotorange Kristalle vom Smp. 56°, und 2-Nitro-p-äthyltoluidin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NHC_2H_5$, rotorange Kristalle vom Smp. 47° wurden nach oben angeführter Methode dargestellt, aber auch nur in einer Form erhalten.

B. Dinitraniline.

Von denselben seien zunächst die mit symmetrischer Stellung der Nitrogruppen zur Aminogruppe beschrieben, da bei diesen durch Vereinigung einer Nitrogruppe mit der Aminogruppe keine strukturisomeren (o,m,p-)Chromophore entstehen können.

3.5-Dinitranilin wurden nach Bader[2]) aus symmetrischem Trinitrobenzol durch Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt und stets nur in gelben Nadeln vom Smp. 158° erhalten.

Analyse.

0,1194 g Sbst.: 24,2 ccm N (23,5°, 752 mm).

$C_6H_3(NO_2)_2NH_2$ Ber. N 22,95%
Gef. N 23,00%.

---

[1]) J. Lond. Chem. Soc. **67**, 247 (1895).
[2]) Berl. Ber. **24**, 1653 (1891).

Durch Reduktion von Trinitrobenzol oder 3.5-Dinitroanilin mit Schwefelammonium in wässriger Lösung bildete sich das den Mononitranilinen zugehörige Nitro-3.5-diaminobenzol in ziegelroten Nadeln vom Smp. 139°. Auch diese noch nicht bekannte Substanz ließ sich nicht in einer zweiten Form erhalten. Das aus Benzollösung gefällte farblose Hydrochlorid ergab ebenfalls nur wieder die ziegelrote Form.

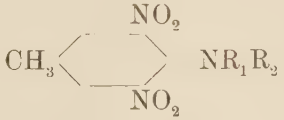
Analyse.

0,1189 g Sbst.: 29,2 ccm N (26,5°, 748,5 mm).

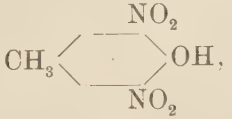
$C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2$ Ber. N 27,45 %
Gef. N 27,56 %.

Die Versuche, aus dem 3.5-Dinitranilin das 3.5-Dinitrochlorbenzol, und aus diesem durch Aminobasen das 3.5-Dinitrophenylamin $(NO_2)_2C_6H_2 \cdot NHC_6H_5$ darzustellen und auf Isomerie zu untersuchen, waren erfolglos. 3.5-Dinitrochlorbenzol reagiert nicht wie 2.4-Dinitrochlorbenzol mit Aminen; es gab zwar mit Anilin eine rote Verbindung vom Smp. 75°; dieselbe war aber chlorhaltig und zerfiel als Additionsprodukt beim Umkristallisieren in die Komponenten.

Symmetrische 2.6-Dinitraniline waren wegen der Schwierigkeit, das 2.6-Dinitrochlorbenzol zu erhalten, schwer zugänglich. Deshalb wurden die entsprechenden Toluidinderivate



untersucht, die sich am besten aus 3.5-Dinitro-p-Kresol



nach Ullmann und Nadai[1]) mit Hilfe des Toluolsulfonesters $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OSO_2C_7H_7$ darstellen lassen. Letzterer

[1]) Berl. Ber. **41**, 1871 (1908).

wurde aus Benzol vom Smp. 154° erhalten und ergab durch Kochen mit 2 Mol. Aminbasen und etwas Benzol die symmetrischen Dinitrotoluidine $CH_3C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NR_1R_2$.

Methyl-3.5-dinitro-p-toluidin, rotorange Kristalle vom Fp. 126°. Kristallisiert unverändert aus verschiedenen Lösungsmitteln.

Analyse.

0,1425 g Sbst.: 24,05 ccm N (14°, 758 mm).

$C_8H_9N_3O_4$ Ber. N 19,90%
Gef. N 19,71%.

Dimethyl-3.5-dinitro-p-toluidin, orangegelbe Kristalle vom Smp. 58°.

Äthyl-3.5-dinitro-p-toluidin, lange orange Prismen vom Smp. 127°.

Diäthyl-3.5-dinitro-p-toluidin, wurde nur als Öl erhalten.

Propyl-3.5-dinitro-p-toluidin, hellorange Kristalle vom Smp. 54—55°.

Dipropyl-3.5-dinitro-p-toluidin, gelb, Smp. 80°. Die Alkyl-3.5-dinitrotoluidine bilden bei tiefer Temperatur durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff farblose Chlorhydrate, die bei steigender Temperatur wieder dissoziieren, aber dabei stets die ursprünglichen Basen, also nicht Isomere ergeben, wie dies Oechslin[1]) beim Diäthyl-3.4-dinitranilin und Dimethyl-2.4.6-trinitranilin gefunden hatte.

Die phenylierten Dinitraniline (2.6-Dinitrodiphenylamine) bilden keine Chlorhydrate mehr. Untersucht wurden von letzteren:

Phenyl-3.5-dinitro-p-toluidin, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelborange Kristalle vom Smp. 171°.

Bei —60° wird es rein gelb, aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch wieder orange.

---

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1907.

Analyse.

0,1497 g Sbst.: 20,4 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{13}H_{11}N_3O_4$ Ber. N 15,4%
Gef. N 15,3%.

Methylphenyl-3.5-dinitro-p-toluidin, orangegelbe Kristalle vom Smp. 168°.

o-Tolyl-3.5-dinitro-p-toluidin, ziegelrot, Smp. 124°.

m-Tolyl-3.5-dinitro-p-toluidin, dunkelrote Prismen vom Smp. 127°.

p-Tolyl-3.5-dinitro-p-toluidin $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, orangerote Prismen vom Smp. 160,5°. Wird im Äther-Kohlensäuregemisch rein gelb und bei gewöhnlicher Temperatur langsam wieder orange.

Analyse.

0,1327 g Sbst.: 17,2 ccm N (18,5°, 740 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_4$ Ber. N 14,6%
Gef. N 14,5%.

Methyl-o-tolyl-3.5-dinitro-p-toluidin, dunkelrote Kristalle vom Smp. 114°.

Methyl-p-tolyl-3.5-dinitro-p-toluidin, orangegelbe Kristalle vom Smp. 145—146°.

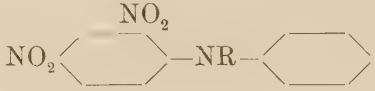
α-Naphthyl-3.5-dinitro-p-toluidin, dunkelrote Prismen vom Smp. 94°.

β-Naphthyl-3.5-dinitro-p-toluidin, dunkelrote Prismen vom Smp. 190°.

Obwohl keines dieser symmetrischen Dinitrotoluidine durch Lösungsmittel in eine zweite Form von anderer Farbe überging, ist die Anwesenheit gelber und oranger Formen doch durch den Farbwechsel des Phenyl- und p-Tolyl-Derivates bei tiefer Temperatur angezeigt; ebenso sind Repräsentanten der gelben, orangen und dunkelroten Formen auch hier vorhanden; denn es ist z. B. das Methylphenyl-

derivat gelborange und das isomere m-Tolylderivat dunkelrot; ebenso ist das Methyl-p-tolyl-derivat orange, und das isomere Methyl-o-tolyl-derivat dunkelrot.

2.4. Dinitraniline. Da die Alkylderivate schon von Oechslin[1]) untersucht worden waren, wurden nur die Phenylderivate, die 2.4-Dinitrodiphenylamine



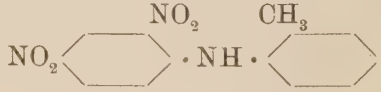
genauer auf Isomere geprüft. Sie wurden sämtlich nach der bekannten Methode aus 1 Mol. 2.4-Dinitrobrombenzol und 2 Mol. der betreffenden Anilinbasen durch Kochen in Alkohollösung erhalten.

Methylphenyl-2.4-dinitranilin $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NCH_3 \cdot C_6H_5$. Rotorange Kristalle vom Smp. 166—167°; wird bei 140—150° intensiver rot, und bei —80° rein gelb. Die rotorange Substanz ist danach die bei gewöhnlicher Temperatur einzig stabile Modifikation der gelben und roten Isomeren, die beide freilich bei gewöhnlicher Temperatur nicht haltbar sind.

Äthylphenyl-2.4-dinitranilin $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NC_2H_5 \cdot C_6H_5$. Rotorange Kristalle vom Smp. 95°; verhält sich wie die Methylphenylverbindung.

Die am besten charakterisierten und zahlreichsten Isomerien sind aufgefunden worden beim

o-Tolyl-2.4-dinitranilin



nämlich:

1. die stabile gelbe Form vom Smp. 128—129°
2. „ labile gelbe „ „ „ 121°
3. „ stabile orange „ „ „ 121°
4. „ labile orange „ „ Umwandlungspunkt 110°.

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1907.

Die Schmelzpunkte der zweiten und der dritten Form sind zugleich die Übergangspunkte in stabiles Gelb, während das labile Orange sich schon unter seinem Schmelzpunkt in stabiles Gelb umwandelt. Zu dem bereits auf S. 13 aufgeführten Umwandlungsschema ist noch folgendes zu bemerken:

Die stabile gelbe Form kristallisiert beim Erkalten heißer gesättigter Alkohollösungen irgend einer Modifikation, und zwar um so ausschließlicher, je rascher die Abkühlung und damit die Kristallisation erfolgt, da umgekehrt bei langsamem Abkühlen und Kristallisation aus verdünnter Lösung vorwiegend die stabile orange oder die labile orange Form erhalten wird.

Die stabile gelbe Form vom Smp. 128—129° bildet dicke, anscheinend monokline Prismen, die sich beliebig lange auch unter der Flüssigkeit halten. Bei etwa 120° werden die Kristalle dunkler und schmelzen bei 129° zu einer orangen Flüssigkeit, die beim Erkalten gelborange bleibt, aber stets wieder bei 129° schmilzt.

Die Lösungen der gelben Modifikation in allen Lösungsmitteln sind orange und enthalten danach entweder ausschließlich die orange labile Form oder weit nach ihr verschobene Gleichgewichte; denn obgleich diese Lösungen durch Verdunsten meist wieder das stabile Gelb ergeben, erhält man doch durch Ausfällen der Eisessig- oder Alkohollösungen mit wenig Wasser das labile Orange.

Die labile gelbe Form vom Smp. 120—121° ist das unbeständigste der vier Isomeren. Sie wird aus stabilem Gelb am sichersten aus einer konzentrierten Acetonlösung im Äther-Kohlensäuregemisch, oder beim Fällen mit Petroläther bei etwa —5° erhalten (wogegen die Acetonlösung von stabilem Orange hierbei ein Gemisch von Gelb und Orange ergibt); endlich entsteht das labile Gelb, obgleich häufig nicht ganz rein, aus stabilem Gelb durch Übergießen mit kaltem, völlig reinem Acetonitril oder auch beim starken Abkühlen der Acetonitrillösung. Leichter gewinnt man es

aus labilem Orange unter denselben Bedingungen; so z. B. kristallisiert aus der gesättigten Acetonitrillösung des labilen Orange beim Abkühlen im Eiskochsalzgemisch reines labiles Gelb. Letzteres muß aber stets sofort abfiltriert und rasch getrocknet werden, da es sonst in stabiles Gelb übergeht.

Es schmilzt bei 121°, ist aber dabei zu stabilem Gelb geworden, da es nach dem Erstarren wie dieses bei 128 bis 129° schmilzt. Durch die üblichen Lösungsmittel geht es ohne Gewichtsveränderung sehr leicht in stabiles Gelb über, ist aber im trocknen Zustande beliebig lange haltbar.

Die stabile orange Form vom Smp. 121° kristallisiert beim langsamen Abkühlen einer ziemlich verdünnten alkoholischen Lösung, die zweckmäßig in einem ganz gefüllten und oben geschlossenen Kolben in ein warmes Wasserbad gestellt, mit einigen orangen Kriställchen geimpft und sodann langsam erkalten gelassen wird. Sie scheidet sich in dünnen rotorangen Nadeln ab, die sehr verschieden von den dicken monoklinen Prismen des bisweilen beigemichten stabilen Gelb sind. Der Schmelzpunkt steigt beim Wiederschmelzen bis auf 128°.

Die labile orange Form erhält man erstens durch langsame Kristallisation aus heißer alkoholischer Lösung neben stabilem Gelb; ferner auch, und zwar sicherer, durch Zusatz von wenig Wasser zu einer Eisessig- oder Methylalkohollösung des stabilen Gelb bei Zimmertemperatur. Durch viel Wasser ergeben die Lösungen meistens das stabile Gelb.

Die zwei orangen Formen lassen sich sehr deutlich durch folgende Eigenschaften unterscheiden: Das stabile Orange schmilzt bei 121°, das labile Orange wird dagegen bei 110° in das stabile Gelb übergeführt. Auch das Verhalten der beiden orangen Formen gegen Lösungsmittel ist völlig verschieden, wie sogleich erwähnt werden wird.

Die vier Modifikationen unterscheiden sich nicht durch einen Gehalt an Kristallflüssigkeit, da sie sich ohne Gewichtsveränderung in einander umwandeln lassen.

Wirkung von Lösungsmitteln auf die vier Formen des o-Tolyl-2.4-dinitranilins.

Gegen Eisessig verhalten sich die stabile gelbe, die labile gelbe und die labile orange Form ähnlich. Sie geben Lösungen von oranger Farbe, und aus diesen durch Zusatz von viel Wasser beim Verdunsten oder beim raschen Abkühlen konzentrierter Lösungen die stabile gelbe Form. Dennoch ist in diesen Lösungen schon weil sie orange sind, nicht das stabile Gelb, sondern, wenigstens ganz überwiegend, das labile Orange enthalten. So scheidet sich auch durch Fällung mit wenig Wasser das labile Orange ab. Die Eisessiglösung der stabilen orangen Form ergiebt dagegen wieder das ursprünglich stabile Orange, ebenso beim Verdunsten. Wenn dabei stets mehr oder weniger stabiles Gelb auftritt, so ist letzteres sicher das sekundäre Umwandlungsprodukt des stabilen Orange, da dieses durch viel Wasser oder auch beim Stehenlassen unter Eisessig sich in stabiles Gelb umwandelt. Diese Erscheinungen weisen entschieden darauf hin, daß in den orangen Eisessiglösungen zwei, aber auch nur zwei Formen existieren, nämlich

1. stabiles Orange, 2. labiles Orange,

weil bei Ausschluß von Umlagerung nur diese zwei Formen beim raschen Ausfällen durch Wasser erhalten werden.

Methylalkohol verhält sich ähnlich wie Eisessig, ergibt aber aus einer Lösung von stabilem Orange immer eine Mischung von stabilem Orange und stabilem Gelb.

Auch in Äthylalkohol sind alle Lösungen orange. Die von stabilem und labilem Gelb und labilem Orange geben bei schnellem Abkühlen stabiles Gelb, bei langsamer Abkühlung labiles Orange oder stabiles Orange. Durch Zusatz von wenig Wasser fällt eine Mischung von viel labilem Orange und wenig stabilem Gelb; durch Zusatz von viel Wasser tritt das Umgekehrte ein. Die Lösung von stabilem Orange ergibt dagegen durch wenig Wasser wieder stabiles

Orange, durch viel Wasser außerdem noch stabiles Gelb. Hiernach gibt es also auch nur zwei Alkohollösungen, nämlich die von stabilem und labilem Orange.

Benzol und Pyridin. Die gleichfalls orangen Lösungen des stabilen Gelb und des labilen Orange geben beim Eindunsten oder beim Ausfällen mit Petroläther, oder aus Pyridinlösung auch durch Wasser, ein Gemisch von viel labilem Orange mit wenig stabilem Gelb. Stabiles Orange liefert unter gleichen Bedingungen überwiegend stabiles Orange, aber immer mit etwas Gelb vermischt. Auch in Benzol und Pyridin scheinen demnach nur stabiles und labiles Orange zu existieren.

Aceton. Stabiles Gelb und labiles Orange verhalten sich in Acetonlösung identisch; beide ergeben beim Eindunsten im Exsikkator meist nur stabiles Gelb, bisweilen auch etwas labiles Orange; beide ergeben auch bei etwa -75^{0} oder durch Fällung mit Petroläther bei etwa -5^{0} labiles Gelb. Durch Zusatz von Wasser fallen Mischungen von stabilem Gelb und labilem Orange aus. Stabiles Orange verhält sich in Acetonlösung insofern anders, als es durch Wasser meistens wieder das ursprünglich stabile Orange, also nicht ein Gemisch von labilem Orange und stabilem Gelb ergibt. Eine gesättigte, bis -75^{0} gekühlte Lösung von stabilem Orange liefert labiles Gelb.

Äther und Äthylacetat ergeben beide aus Lösungen von stabilem Gelb und labilem Orange beim Verdunsten stabiles Gelb; Lösungen von stabilem Orange ergeben wieder stabiles Orange.

Reines Acetonitril liefert auch nur orange Lösungen. Beim Abdunsten der Lösung des stabilen Gelb erhält man meistens wieder stabiles Gelb, aber wahrscheinlich mit etwas labilem Gelb vermischt, da der Rückstand schon bei 121^{0} zu schmelzen beginnt. Das stabile Orange liefert eine Mischung von Orange und Gelb. Labiles Orange verwandelt sich schon beim Übergießen mit kaltem Acetonitril in labiles Gelb, das natürlich, wenn man es nicht sofort abfiltriert,

rasch zu stabilem Gelb wird. Auch aus Lösungen von stabilem Gelb entsteht im Ätherkohlensäuregemisch hauptsächlich labiles Gelb. Die Lösung von stabilem Orange gibt bei —80° vorwiegend labiles Gelb, aber meist mit etwas Orange vermischt.

Chloroform. Auch Chloroformlösungen von stabilem Gelb und labilem Orange sind identisch und geben beim Verdunsten stabiles Gelb; dagegen kristallisiert aus denen des stabilen Orange letzteres unverändert aus. Ferner wird aus ersteren durch wenig Petroläther labiles Orange gefällt, das sich sehr rasch in stabiles Gelb umwandelt; so geht durch Zusatz von viel Petroläther das zuerst gefällte labile Orange sehr rasch in stabiles Gelb über. Wieder im Gegensatz hierzu wird aus der Lösung des stabilen Orange durch Petroläther das stabile Orange wieder ausgefällt, das sich auch unter der Lösungsflüssigkeit sehr lange hält.

Alle diese Experimente mit den verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, daß sehr wahrscheinlich die Lösungen von stabilem Gelb und labilem Orange in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Methylalkohol, Pyridin, Chloroform, Benzol, Äther und Äthylacetat nur das labile Orange enthalten, und daß andererseits in den entsprechenden Lösungen von stabilem Orange nur das stabile Orange anwesend ist. Die Aceton- und Acetonitrillösungen beider Reihen enthalten bei niedriger Temperatur labiles Gelb, und Äthylalkohol scheint Gleichgewichte von labilem und stabilem Orange zu erzeugen, da je nach der Temperatur und der Verdünnung bald dieses bald jenes auskristallisiert. Das aus diesen Lösungen häufig auskristallisierende stabile Gelb ist als das sekundär erzeugte Umwandlungsprodukt der orangen Form anzusehen.

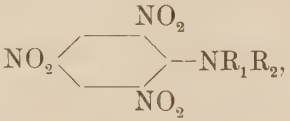
Die schon früher von Oechslin in Chloroformlösung ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen bedeuten natürlich jetzt, daß die beiden darin enthaltenen orangen Formen (die damals noch nicht als verschieden erkannt worden waren) monomolekular sind. Auch in Acetonitril wurden von

Oechslin nach den Methoden von Walker[1]) sowie von Will und Bredig[2]) ähnliche Resultate erhalten.

Im Gegensatz zu dem o-Tolyl-2.4-dinitranilin wurden die Stellungsisomeren p-Tolyldinitranilin und m-Tolyldinitranilin nicht in Isomeren erhalten. p-Tolyl-2.4-dinitranilin bildet scharlachrote Kristalle vom Smp. 131° und m-Tolyl-2.4-dinitranilin ebensolche vom Smp. 159°.

C. Trinitraniline.

Von denselben wurden nur untersucht die Pikramide



welche sämtlich durch Kochen 1 Mol. Pikrylchlorid mit 2 Mol. Aminbase in alkoholischer Lösung[3]) erhalten wurden und beim Abkühlen auskristallisierten. Doch konnte auf diese Weise vermittels Diphenylamin Diphenylpikramid nicht dargestellt werden. Hierbei resultierte nur ein dunkelrotes Additionsprodukt vom Smp. 62,5°, das zwar aus vielen Lösungsmitteln z. B. Alkohol, Aceton, Äther usw. unverändert auskristallisierte, aber durch Zusatz der Chloroformlösung mit Petroläther in auskristallisierendes Pikrylchlorid und gelöst bleibendes Diphenylamin zerlegt wurde.

Von Pikramiden waren einige „Modifikationen" schon bekannt, so z. B. von Dimethylpikramid[4]), Äthylisopropylpikramid[5]) und β-Naphtylpikramid[6]); jedoch war entweder

[1]) Z. physik. Chem. **2**, 206 (1888).
[2]) Berl. Ber. **22**, 1520 (1889).
[3]) Romburgh, Rec. trav. chim. **2**, 105.
[4]) Oechslin, Inaug.-Diss., Leipzig 1907.
[5]) Mulder, Rec. trav. chim. **25**, 108.
[6]) Bamberger, Berl. Ber. **33**, 107 (1900).

eine Form außerordentlich labil oder es wurden nur Mischungen beider Formen erhalten.

Monomethylpikramid vom Smp. 110—111° und Monoäthylpikramid vom Smp. 83° konnten nur in den bereits bekannten gelben Formen erhalten werden. Entgegen den Angaben von Romburgh[1]) färbt sich letzteres an der Luft nicht braun. Dimethylpikramid dagegen, das auch rein gelb ist, wird in einer orangen, freilich sehr labilen Form erhalten, wenn man trockenen Chlorwasserstoff über das getrocknete Pikramid bei —70° überleitet und das so gebildete weiße Hydrochlorid bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

Äthylisopropylpikramid kristallisiert aus heißem Alkohol als ein Gemisch von orangen und gelben Kristallen.[2])

Phenylpikramid existiert nur in einer Form, und zwar, wie schon bekannt, in rotorangen Kristallen vom Smp. 177-178°.

Molekulargewichtsbestimmung des Phenylpikramids nach der Siedemethode.

Lösungsmittel: Chloroform. Mol. Erhöhung 36,6.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
19,8	0,2550	0,143°	330	314
	0,5452	0,325°	310	

Methylphenylpikramid $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NCH_3 \cdot C_6H_5$ wird von Turpin[3]) als eine Substanz vom Smp. 108° beschrieben, während es nach Sudborough und Picton[4]) bei 128° schmilzt. Beide Angaben sind richtig, denn dieses Nitranilin besteht in zwei sehr beständigen Isomeren von gleicher dunkelroter Farbe, aber verschiedenem

[1]) Rec. trav. chim. **2**, 107.
[2]) Mulder, Rec. trav. chim. **25**, 108.
[3]) J. Lond. Chem. Soc. p. 716 (1891).
[4]) J. Lond. Chem. Soc. **89**, 83 (1906).

Schmelzpunkt und, wie bereits erwähnt, von gleicher Absorption und gleichen Molekularextinktionen. Beide Formen entstehen aus Pikrylchlorid und Monomethylanilin, je nach der Natur des Lösungsmittels, und lassen sich durch bestimmte Lösungsmittel in einander überführen.

1. Das niedriger schmelzende α-Isomere vom Smp. 108° kristallisiert stets aus, wenn man als Verdünnungsmittel wie üblich Alkohol benutzt; es kristallisiert unverändert aus Äthylalkohol, Methylalkohol, Essigsäure, Äthylacetat, Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Pyridin in dunkelroten Prismen.

Analyse.

0,1975 g Sbst. (Smp. 108°): 30,0 ccm. N (14°, 761 mm).

$(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NCH_3 \cdot C_6H_5$: Ber. N 17,6%
Gef. N 17,61%.

2. Das höher schmelzende β-Isomere vom Smp. 128° bis 129° entsteht auf dieselbe Weise aus benzolischer Lösung und kristallisiert unverändert aus Benzol, Acetonitril, Pyridin und Schwefelkohlenstoff, wenig verändert aus Äthylalkohol und Eisessig.

Analyse.

0,1223 g Sbst. vom Smp. 128°: 18,5 ccm N (16°, 754 mm).
0,1350 g Sbst. vom Smp. 128°: 20,4 ccm N (17°, 755 mm).

$(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NCH_3 \cdot C_6H_5$ Ber. N 17,6%
Gef. N 17,50%; 17,41%.

Da das α-Isomere in Chloroform und das β-Isomere in Benzollösung stabil ist, konnten deren Molekulargewichte in diesen Medien bestimmt werden. Beide Formen sind monomolekular.

Molekulargewichtsbestimmung von α-Methylphenylpikramid (Smp. 108°) nach der Siedemethode.

Lösungsmittel: Chloroform. Mol. Erhöhung 33,6.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
20,2	0,2188	0,130°	305	318
21,3	0,2469	0,130°	326	

Molekulargewichtsbestimmung von β-Methylphenylpikramid (Smp. 128°) nach der Siedemethode.

Lösungsmittel: Benzol. Mol. Erhöhung 26,7.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
12,9	0,2593	0,155°	347	318
	0,8959	0,397°	331	

Übergänge zwischen den beiden Isomeren.

1. Von α in β. — Die tiefer schmelzende α-Form geht durch etwa einstündiges Erhitzen auf etwa 100° glatt in die β-Form über; kurze Zeit über ihren Smp. von 108° erhitzt, wird sie wieder fest, schmilzt schließlich bei 128° und ist dann ebenso, auch ohne Gewichtsveränderung in die β-Form übergegangen.

2. Von β in α. — Die β-Form wird in die α-Form verwandelt durch Umkristallisieren aus Methylalkohol, Aceton, Äther, Äthylacetat, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, und zwar schon in der Kälte quantitativ, während sie sich durch Äthylalkohol und Eisessig nur nach längerem Kochen partiell isomerisiert. Man kann also die Umwandlung der beiden Isomeren folgendermaßen darstellen.

α-Methylphenylpikramid Smp. 108° ⟵ erhitzt oder aus Benzol / aus den meisten anderen Lösungsmitteln ⟶ β-Methylphenylpikramid Smp. 128°

Äthylphenylpikramid, kristallisiert sehr schlecht und wurde aus den verschiedensten Lösungsmitteln nur in dunkelroten Kristallen vom Smp. 108° erhalten.

o-Tolylpikramid, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$, wird unter allen Umständen nur in orangen Kristallen vom Smp. 162—163° erhalten, jedoch im Ätherkohlensäuregemisch in eine gelbe Modifikation umgewandelt, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch wieder in die ursprüngliche orange Form übergeht.

m-Tolylpikramid, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$, besteht in drei Modifikationen:

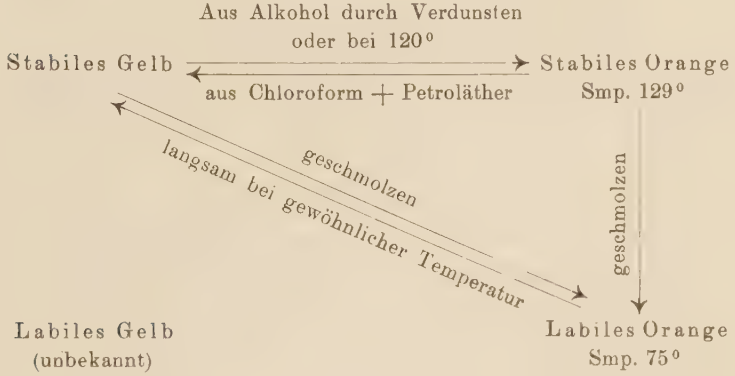
1. Die stabile gelbe Form, bei 120° übergehend in
2. die stabile orange Form vom Smp. 129°,
3. die labile orange Form vom Smp. 75°.

Das stabile Gelb entsteht stets, wenn man eine nicht allzu konzentrierte Chloroformlösung einer der drei Formen durch Petroläther fällt. Bei etwa 120° wird es orange und schmilzt bei 129° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Verdünnte alkoholische Lösungen dieser gelben Form liefern beim langsamen Verdunsten das stabile Orange vom Smp. 129°, dem aber meist einige gelbe Kristalle beigemischt sind. Wenn die aus der stabilen gelben oder aus der stabilen orangen Form erhaltene Schmelze bis zum Wiederfestwerden abgekühlt und sodann in einem Ölbad auf ca. 75° gehalten wird, so verwandelt sie sich zuerst in eine orange Flüssigkeit, die das labile Orange darstellt. Letzteres wird bei steigender Temperatur wieder fest und gleichzeitig gelb, schmilzt sodann wieder bei 128° und ist damit in das stabile Orange übergegangen. Eine Gewichtsveränderung findet während dieser Umwandlungen nicht statt. Das labile Orange vom Smp. 75° läßt sich nicht aus Lösungsmitteln umkristallisieren, sondern geht dadurch immer in das stabile Gelb oder in das stabile Orange über. Letztere Modifikationen sind beliebig lange haltbar; das labile Orange vom Smp. 75° ist zwar in festem

Zustande ziemlich beständig, geht aber doch bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rasch, in das stabile Gelb über.

Das stabile Orange läßt sich gut aus Chloroform oder aus verdünntem Alkohol bei freiwilligem Verdunsten umkristallisieren. Heiße alkoholische, methylalkoholische, Eisessig- und Chloroform-Lösungen erzeugen aus stabilem Orange und stabilem Gelb meist Mischungen der beiden Formen.

Folgende Tabelle stellt die Übergänge der drei m-Tolylpikramide dar.



Analyse.

I. 0,1500 g stabiles Gelb: 22,8 ccm N (16°, 750 mm).
II. 0,1651 g stabiles Orange: 24,9 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{13}H_{10}N_4O_6$: Ber. N 17,6%
Gef. N 17,7%; 17,6%.

p-Tolylpikramid, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NHC_6H_4CH_3$, ist in einer orangen Form bereits bekannt. Durch Kondensation von p-Toluidin mit Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung erhält man gewöhnlich eine Mischung von orangen und dunkelroten Kristallen. Aus Alkohol erhält man beim raschen Auskristallisieren die orange, bei langsamer Ausscheidung die rote Form. Aus den Lösungen der roten Form in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Aceton erhält man

nur die orange Form; aus ihren Lösungen in Äther, Methylalkohol oder Äthylacetat eine Mischung von Rot und Orange; dagegen wird durch diese drei Lösungsmittel die orange Form nicht verändert. Pyridin verwandelt Orange in Rot. Essigsäureanhydrid oder Eisessig lagern beim Eindunsten beide ein wenig um. Aus Acetonitril kristallisieren Mischungen von scharfgesonderten orangen und roten Kristallen. Aus Eisessiglösungen von beiden wird durch wenig Wasser das rote, durch viel Wasser das orange Isomere gefällt. Auch diese Umwandlungen geschehen ohne Gewichtsveränderung.

Oranges p-Tolylpikramid ⟵ Aus Aceton, Chloroform usw. / langsame Kristallisation aus Alkohol ⟶ Rotes p-Tolylpikramid

Analyse.

I. 0,1922 g orange Sbst.: 28,75 ccm N (15°, 758 mm).
II. 0,1252 g rote Sbst.: 18,9 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{13}H_{10}N_4O_6$: Ber. N 17,61%
Gef. N 17,47%; 17,56%.

Die Beständigkeit der zwei Modifikationen im festen Zustande ist relativ sehr groß. Beide schmelzen bei derselben Temperatur, 164°; die wieder erstarrte Schmelze ist eine Mischung von Orange und Rot. Durch Impfen der etwas unterkühlten Schmelzflüsse mit roten resp. orangen Kristallen konnte sie nicht, wie dies bekanntlich beim m-Nitro-p-acettoluid[1]) möglich ist, in die entsprechende Form übergeführt werden.

Die Molekulargewichte der beiden Formen wurden in solchen Lösungsmitteln bestimmt, aus denen jede unverändert wieder kristallisiert.

---

[1]) Berl. Ber. **23,** 1756 (1890).

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode:

a) Der orangen Form.

Lösungsmittel: Chloroform. Mol. Erhöhung 36,6.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
19,8	0,3975	0,240°	306	318
	0,6743	0,401°	311	

b) Der dunkelroten Form.

Lösungsmittel: Äthylalkohol. Mol. Erhöhung 11,5.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
12,5	0,1486	0,040°	334	318

Nur in einer Form wurden erhalten:

Methyl-o-Tolylpikramid, rotorange Prismen, Smp. 164,5°.
Methyl-p-Tolylpikramid, dunkelrote Prismen, Smp. 145°.
Äthyl-p-Tolylpikramid, kupferrote Blättchen, Smp. 132°.
p-Bromphenylpikramid, orange Prismen, Smp. 180°.
α-Naphtylpikramid, dunkelrote Prismen, Smp. 198°.
β-Naphtylpikramid existiert dagegen in zwei Formen, einer dunkelroten und einer orangegelben, die beide bei 233° schmelzen.[1])

Molekulargewichtsbestimmung des dunkelroten Methyl-p-Tolylpikramids nach der Siedemethode.

Lösungsmittel: Chloroform. Mol. Erhöhung 36,6.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
21,4	0,2257	0,112°	345	332
	0,5889	0,285°	353	

[1]) E. Bamberger, Berl. Ber. **33**, 107 (1900).

D. Optische Untersuchungen.

a) Molekularrefraktionen.

Die Messungen wurden mit dem Pulfrich'schen Totalreflektometer bei 20° ausgeführt und die Molekularrefraktionen nach der Biot-Arragoschen Formel:

$$M = \frac{100\ N_1 - (100\ p)\ N_2}{p} \cdot p$$

berechnet, worin bekanntlich N_1 der Brechungskoeffizient der Lösung, N_2 der des Lösungsmittels, p der Prozentgehalt des gelösten Stoffes und P sein Molekulargewicht ist. Zunächst wurde gewöhnliches o- und p-Nitranilin untersucht, um den Einfluß der Stellungsisomerie festzustellen.

Molekularrefraktion des Paranitranilins in Aceton.

p %	α	t°	N_D	M_D
5,6797	0,8139	20°	1,37363	45,15
4,9334	0,8111	20°	1,37188	45,58
			Mittelwert:	45,36.

Molekularrefraktion des Orthonitranilins in Aceton.

5,0076	0,8093	20°	1,36886	41,76
4,4756	0,8089	20°	1,36866	42,17
			Mittelwert:	41,96.

Wie man sieht, sind die Molekularrefraktionen der Isomeren wesentlich verschieden und zwar, wie auch bei den Nitrophenolen[1]), größer beim Parakörper als beim isomeren Orthokörper.

Hierauf wurden die zwei isomeren Methylphenyl-2.4.6-trinitraniline in Pyridinlösung untersucht, weil beide in diesem Lösungsmittel fast unverändert gelöst werden.

[1]) Meisenburg, Inaug.-Diss., Leipzig, 1908.

Molekularrefraktion in Pyridin.

1) Des α-Methylphenylpikramids vom Smp. 108°.

p%	α	t°	N_D	M_D
2,5559	0,9919	20°	1,50598	84,46
2,5601	0,9925	20°	1,5063	84,05

Mittelwert: 84,25.

2) Des β-Methylphenylpikramids vom Smp. 128°.

2,3446	0,99114	20°	1,50570	84,62
2,5490	0,9916	20°	1,5059	84,84

Mittelwert: 84,73.

Die Differenz zwischen den Mittelwerten ist sehr gering und überschreitet nicht die bei refraktometrischen Messungen zulässigen Versuchsfehler. Diese zwei Isomeren besitzen also dieselbe Molekularrefraktion und verhalten sich somit ebenso wie die Lösungen des stabilen und labilen o-Tolyl-2.4-dinitranilins nach Oechslin.[1])

Die Identität der Molekularrefraktionen zeigt mit Sicherheit, daß die beiden isomeren Methylphenylpikramide nicht wie o- nnd p-Nitranilin verschieden sein können, daß also die Amidogruppe nicht in einem Falle mit der Orthonitrogruppe und im anderen Falle mit der Paranitrogruppe zum Chromophor verbunden sein kann, da alsdann ihre Molekularrefraktionen erheblich verschieden sein müßten. Dasselbe gilt hiernach auch für die orangen Lösungen der o-Tolyl-2.4-dinitraniline.

b) Molekularextinktionen.

Die Molekularextinktionen oder das sogen. Absorptionsverhältnis: M. E. $= \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Konzentration}}$ ist mit Hilfe

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1907.

des Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers bestimmt worden, und zwar für die blaue und grüne Quecksilberlinie $\lambda = 436$ $\mu\mu$ und $\lambda = 546$ $\mu\mu$ einer Quecksilberbogenlampe. Wie die folgenden Bestimmungen zeigen, besitzen die untersuchten, schon äußerlich gleichfarbigen Lösungen aller isomeren Nitraniline in denselben Medien identische Molekularextinktionen.

α- und β-Methylphenylpikramid.

1. In Eisessiglösung.

Verdünnung	$\lambda = 546$		$\lambda = 436$	
	α-Form	β-Form	α-Form	β-Form
500	433	418	—	—
5000	424	426	5929	5854
10000	—	—	5908	5786
25000	—	—	5940	5823

2. In Alkohollösung.

Verdünnung	$\lambda = 546$ $\mu\mu$		$\lambda = 436$ $\mu\mu$	
	α-Form	β-Form	α-Form	β-Form
500	398	406	—	—
5000	381	422	6063	6082
10000	—	—	5928	5932
25000	—	—	5911	6000

Isomere o-Tolyl-2.4-dinitraniline.

Die Lösungen wurden aus stabilem Gelb und aus stabilem Orange bereitet; beide sind aber (s. oben) orange und als Lösung von labilem und stabilem Orange zu unterscheiden, wie auch durch die Molekularextinktionen bestätigt wird.

o-Tolyl-2.4-dinitranilin.

1. In Chloroform.

Verdünnung	$\lambda = 436$		$\lambda = 486$		$\lambda = 546$	
	Stabiles Orange	Labiles Orange	Stabiles Orange	Labiles Orange	Stabiles Orange	Labiles Orange
25	—	—	179	174	3,05	2,9
50	—	—	—	—	3,1	2,9
500	3617	3658	177	176	—	—
5000	3631	3544	—	—	—	—
50000	3581	3554	—	—	—	—

2. In Eisessig.

Verdünnung	$\lambda = 436$		$\lambda = 546$	
	Stabiles Orange	Labiles Orange	Stabiles Orange	Labiles Orange
50	—	—	2,2	2,1
500	2760	2793	—	—
5000	2780	2768	—	—

3. In Aceton.

Verdünnung	$\lambda = 436$		$\lambda = 546$	
	Stabiles Orange	Labiles Orange	Stabiles Orange	Labiles Orange
25	—	—	1,22	1,16
50	—	—	1,24	1,21
500	3205	3252	—	—
50000	3191	3220	—	—

Die Messungen zeigen also, daß das labile und das stabile orange o-Tolyl-2.4-dinitranilin in Lösungen optisch vollkommen identisch sind.

m-Tolyl-2.4.6-trinitranilin.

Orange Eisessig-lösungen aus:	$\lambda = 436$		$\lambda = 456$	$\lambda = 546$	
	v = 500	5000	500	50	100
stabilem Gelb	5478	5500	677	12,6	12,3
stabilem Orange	5570	5519	697	12,8	12,3

Hierdurch ist die merkwürdige Tatsache bewiesen, daß alle isomeren Nitraniline auch dann in denselben Medien optisch identisch sind, wenn sie darin noch in zwei chemisch verschiedenen Formen enthalten sind, wie dies für Methylphenylpikramide und die o-Tolyl-2.4-dinitraniline der Fall ist.

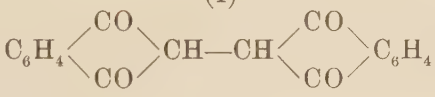
Anhang.

Über Bisdiketohydrinden.

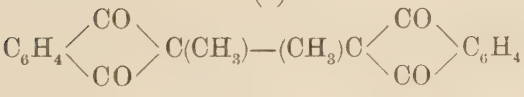
Allgemeiner Teil.

Bisdiketohydrinden[1]), dem bisher die Ketonformel (1) zugeschrieben worden ist, ist bekanntlich dunkelbraun, besitzt also fast dieselbe Farbe wie seine Alkalisalze und Alkalilösungen, während das Dimethylderivat von unzweifelhafter Ketonstruktur (2) fast farblos ist.

(1)



(2)



Dieser auffallende Farbunterschied zwischen der Wasserstoff- und der Methyl-Verbindung ist, wie nach den Arbeiten über die Isomerisation bei Diketohydrinden, von Bindon[2]) und Oxytriodiketohydrinden[3]) zu erwarten war, durch konstitutive Verschiedenheit zu erklären.

Der Ketontypus, der im Dimethylderivat fixiert ist, charakterisiert sich auch hier wie beim Phenyldiketohydrinden durch ganz schwache Farbe und, wie gefunden wurde, durch Fehlen selektiver Absorption.

---

[1]) Nathanson, Berl. Ber. **26,** 2582 (1893); Gabriel u. Luitpold, Berl. Ber. **31,** 1159 (1898).

[2]) Zortmann, Inaug.-Diss. Leipzig 1907

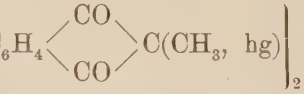
[3]) W. Fischer, Inaug-.Diss. Leipzig 1908.

Die natürlich dem Enoltypus zugehörigen dunkelbraunen Salze bezw. die gleich intensiven dunklen Alkalilösungen besitzen eine sehr starke durch zwei Banden charakterisierte selektive Absorption: die dunkelbraune Lösung des freien Bisdiketohydrindens absorbiert nun auch in indifferenten Medien (Chloroform) ganz ähnlich wie die Alkalisalze, besteht also fast nur aus der farbigen Enolform, in der höchstens kleine Mengen der farblosen Ketoform vorhanden sein könnten.

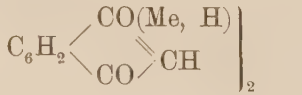
Die Absorptionskurven werden durch die folgenden Aufnahmen auf Tafel 8 wiedergegeben.

Versuche zur Darstellung eines dem farblosen ketoiden Dimethylester isomeren farbigen chinoiden Enolesters waren leider nicht wie z. B. beim Bindon[1]) erfolgreich. Dafür wurde aber wenigstens noch ein Repräsentat der ketoiden Form in dem Merkurisalz gefunden, das sich durch seine Farblosigkeit von allen übrigen tiefbraunroten Salzen unterscheidet; es ist also eine Merkurikohlenstoffverbindung, obgleich sie bei fast allen Umsetzungen das Metall anscheinend ebenso leicht abspaltet wie die Sauerstoffsalze. Hiernach ordnen sich also die Bisdiketohydrindenderivate in zwei Reihen:

1. Ketoide, fast farblose Formen von allgemeiner Absorption; Dimethylester und Merkuriverbindung

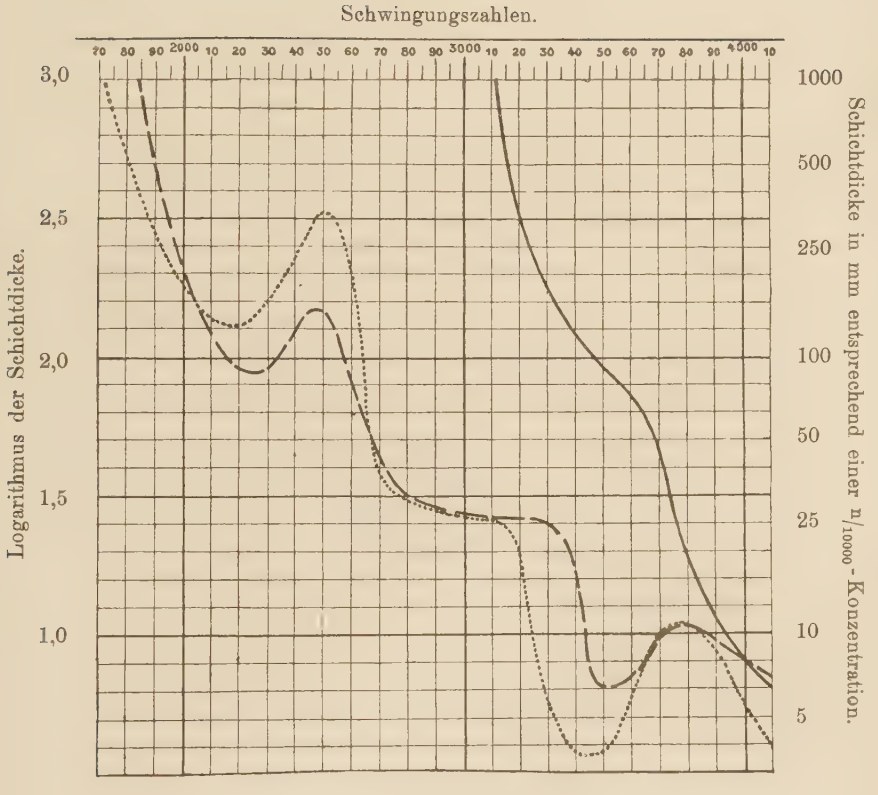


2. Chinoide, braunrote Enolformen von selektiver Absorption; Alkalisalze und Wasserstoffverbindung



Die Enol-Strukturformel der chinoiden Reihe dürfte aber noch weiter umzuändern sein. Durch einfache Enoli-

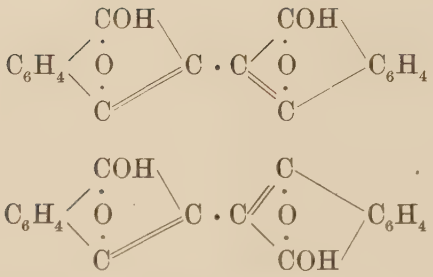
[1]) Hoyer, Berl. Ber. **34**, 3271 (1901); Zortmann, loc. cit.



Tafel 8.

Punkt-Kurve: sogen. Bisdiketohydrinden (Enolform) in Chloroform.
Strich-Kurve: sogen. Bisdiketohydrinden in Alkohol + Natriumäthylat.
Volle Kurve: Dimethylester (Ketoform) in Alkohol.

sierung wird bekanntlich aus einer farblosen ketoiden Pseudosäure noch nicht eine intensiv farbige echte Säure; vielmehr wird der Chromophor in allen solchen Fällen durch Zusammenwirken zweier negativen Gruppen erzeugt. Deshalb dürfte die obige Enolformel der farbigen Bisdiketohydrindenkörper in eine der folgenden Strukturformeln, vielleicht in die letztere symmetrische, umzugestalten sein:



die natürlich eventuell auch durch ähnliche, hier aber nicht wiedergegebene Nebenvalenzformeln ersetzt werden könnten.

Experimenteller Teil.

Bisdiketohydrinden wurde nach der Methode von Gabriel und Luitpold[1]) dargestellt. Seine Lösungen sind meistenteils rot; die Anilinlösung ist purpurn und die Pyridinlösung tiefrotbraun.

Salze aus Bisdiketohydrinden.

Das tiefbraune hygroskopische Kaliumsalz wurde nach Gabriel und Luitpold dargestellt.

0,2310 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0,1060 g K_2SO_4.

Ber $C_{18}H_8O_4K_2$	21,3% K
$C_{18}H_8O_4K_2 + H_2O$	20,3% K
Gef.	20,5% K.

Das Natriumsalz, analog dargestellt, ist dem Kalisalz sehr ähnlich, aber nicht hygroskopisch.

Aus den frisch bereiteten Lösungen der Alkalisalze erhielt man beim Ansäuern wieder braunes Bisdiketohydrinden, nach wochenlangem Stehen aber eine hellrote Substanz, die infolge ihrer Eigenschaften Isoathindiphalid sein dürfte.

Barium- und Calciumsalze sind tief rot und sehr löslich in Wasser. Das Thalliumsalz wurde durch Zusatz einer konzentrierten wässrigen Lösung von Thalliumnitrat zu einer wässrigen Lösung der Alkalisalze als rotbrauner Niederschlag abgeschieden, der sich ziemlich leicht in Wasser löst.

0,4596 g Sbst.: 0,4300 g TlJ.

$C_{18}H_8O_4Tl_2$ Ber.	58,6% Tl
Gef.	57,9% Tl.

[1]) Berl. Ber. **31**, 1159 (1898)

Das Bleisalz gewinnt man am besten durch Fällen einer Bariumsalzlösung mit Bleinitrat. Auffallenderweise ist es tiefblau und bleibt bei 100° gewichtskonstant.

0,2665 g Sbst.: 0,1650 g $PbSO_4$

$C_{18}H_8O_4Pb$ Ber. 41,8 % Pb
Gef. 42,3 % Pb.

Das braune Zinksalz (aus Zinkacetat und Kalisalz gewonnen) und das braune Cadmiumsalz sind beide sehr löslich in Wasser. Das Silbersalz ist sehr unbeständig.

Das Quecksilbersalz wird aus der Lösung der Alkalisalze durch Quecksilberchlorid, aber auch durch Quecksilberacetat als fast farblos oder höchstens schwach rötlich gefällt. Es ist in Aceton ziemlich leicht, in allen anderen Lösungsmitteln aber schwer löslich. Beim Ansäuern, aber auch schon beim Durchleiten trockener Blausäure durch die Acetonlösung wird sofort rotbraunes Bisdiketohydrinden ausgefällt.

Analyse.

0,5010 g Sbst. (aus Merkurichlorid): 0,2339 g HgS.
0,2108 g „ („ „): 0,1006 g HgS.
0,3608 g „ (aus Merkuriacetat): 0,1669 g HgS.

$C_{18}H_8O_4Hg$ Ber. 40,99 % Hg.
Gef. 40,25, 41,1, 39,8 % Hg.

Der C-Dimethylester wurde von Gabriel und Luitpold durch mehrstündiges Erhitzen des Kalisalzes mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° dargestellt und aus Alkohol in fast farblosen Tafeln vom Smp. 203—205° erhalten. Die schlechte Ausbeute wird etwas besser, wenn man (da das Sibersalz sehr unbeständig ist) das Thalliumsalz mit Jodmethyl im verschlossenen Gefäß erhitzt.

Durch Einleitung von Salzsäure in die Alkohollösung läßt sich aus Bisdiketohydrinden nicht, wie aus Bindon, ein isomerer farbiger O-Ester darstellen.

Vita.

Ich, Joseph Lister, evangelischer Konfession, wurde am 26. August 1875 zu Broughton (England) geboren. Nach Besuch der Volksschule meiner Vaterstadt trat ich im Jahre 1889 in das Landwirtschaftliche Institut Aspatria ein, dem ich bis 1894 angehörte. Sodann bezog ich das der Universität London zugehörige Royal College of Science in London, erhielt daselbst das Diplom des Collegs (erste Klasse) und war hierauf Assistent am Chemischen Laboratorium, Leeds Central High School, tätig. Im Jahre 1902 bestand ich das Examen als Bachelor of Science an der Universität zu London. Sodann arbeitete ich noch ein Jahr im Physikalischen Laboratorium der Universität Leeds und war schließlich von September 1903 bis dahin 1907 als „Demonstrator" für Chemie an dem Storey Institut, Lancaster tätig. Michaelis 1907 bezog ich die Universität Leipzig und hörte daselbst die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Hantzsch, Zirkel, Le Blanc, Wundt, Wiener, Stobbe, Ley, Rassow, Böttger, Fredenhagen.